

Variabilität und Trends der Vertikalverteilung von Kohlenmonoxid
und Wasserdampf abgeleitet durch solare FTIR-Spektrometrie auf der
Zugspitze und in Garmisch

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades an der
Mathematischen-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Augsburg

vorgelegt von

Tobias Borsdorff

2010

Erstgutachter:	Prof. Dr. Wolfgang Seiler
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Ronald H. W. Hoppe
Drittgutachter:	Prof. Dr. David Griffith

Tag der mündlichen Prüfung: 10.12.2010

Für Herta

ABSTRACT

Die vorliegende Arbeit leitet Langzeitserien der Spurengase CO und H₂O aus solaren FTIR-Spektren der Stationen Zugspitze (47.4° N, 11.0° E, 2964 m ü. NN) und Garmisch (47.5° N, 11.1° E, 745 m ü. NN) ab und liefert neue Erkenntnisse über den globalen Transport von CO sowie über die räumliche Variabilität von Trends des integrierten Wasserdampfgehalts der Atmosphäre.

Die Ableitung eines Spurengasprofils aus einem Infrarotspektrum wird durch starke Querempfindlichkeiten zu anderen Spurengasen verfälscht. Diese Interferenzfehler werden von der klassischen Fehlerrechnung der Fernsondierung vernachlässigt. Aktuelle Ansätze zur Fehlerrechnung unterschätzen Interferenzfehler und sind nicht auf alle Inversionsverfahren anwendbar. Eine neue Fehlerrechnung ermöglicht die korrekte Quantifizierung von Interferenzfehlern für jedes Inversionsverfahren. Eine Regularisierung wird entwickelt, die das Auftreten von Interferenzfehlern nahezu verhindert. Das neue Konzept ist für alle Spurengase und Fernsondierungstechniken im Infrarotbereich gültig.

Aktuelle Verfahren zur Inversion von CO aus FTIR-Spektren dämpfen Variabilitäten und geben diese sogar in falschen Höhen wieder. Eine neue Regularisierung behebt diese Sensitivitätsprobleme und ermöglicht, eine Langzeitserie von CO-Profilen abzuleiten. Die Messungen belegen, dass anthropogene Emissionen einen starken Gradienten in der CO-Konzentration zwischen der Grenzschicht und der freien Troposphäre verursachen. Es wird gezeigt, dass mit steigender Höhe der Jahresgang von CO symmetrischer wird und sich dessen Maximum gegen Sommer verschiebt. Der Nachweis gelingt, dass Großflächenbrände der nördlichen und südlichen Hemisphäre die CO-Konzentration in unterschiedlichen Höhen beeinflussen.

Seit 20 Jahren werden Langzeitmessungen von strato-mesosphärischem CO über mittleren Breiten gefordert, um den Transport in der mittleren Atmosphäre zu modellieren. Bis heute wurde dies nicht realisiert. Die längste Zeitserie umfasst nur 2 Jahre Mikrowellenmessungen. Es war nicht möglich, weitere Zeitserien aus FTIR-Messungen zu gewinnen. Eine neue Regularisierung ermöglicht die Ableitung einer Langzeitserie von strato-mesosphärischem CO aus FTIR-Spektren und ist für alle Stationen in mittleren Breiten anwendbar. Die Messungen zeigen eine signifikante Saisonalität und erbringen den Nachweis, dass planetare Wellen CO-reiche polare Luft in Richtung mittlerer Breiten verschieben. Eine erste Statistik dieser Transportereignisse wird präsentiert.

Trends des atmosphärischen Wasserdampfs können Aufschluss darüber geben, ob die globale Erwärmung den natürlichen Treibhauseffekt verstärkt. Bisherige Radiosondenzeitserien sind inhomogen und somit nicht für Trendstudien geeignet. Eine neue Regularisierung ermöglicht die Ableitung einer Langzeitserie des integrierten Wasserdampfgehalts, die im Gegensatz zu Radiosondenzeitserien homogen ist. Die Messungen der Stationen Zugspitze und Jungfraujoch zeigen, dass Trends des integrierten Wasserdampfgehalts sich bereits bei einem horizontalen Abstand von ≈ 250 km unterscheiden. Diese Messungen stützen die aus Satellitenarbeiten bekannte und relativ neue Erkenntnis, dass Trends des Wasserdampfs über Land räumlich stark variieren.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	11
2	Grundlagen	17
2.1	Aufbau der Erdatmosphäre	17
2.1.1	Vertikaler Temperaturverlauf	18
2.1.2	Vertikaler Druckverlauf	19
2.1.3	Strahlungstransport	20
2.2	Vorwärtsmodell	23
2.2.1	Molekulare Absorptionslinien	25
2.2.2	Linien-Verbreiterungsmechanismen	29
2.3	Messung solarer FTIR-Spektren	32
2.3.1	Aufbau und Funktion eines FTS	32
2.3.2	Interferogramm und Spektrum	33
2.3.3	Spektrale Auflösung	34
2.4	Profilinversion von Spurengasen	36
2.4.1	Inverses Problem	36
2.4.2	Regularisierung	38
2.4.3	Klassische Fehleranalyse	39
3	Interferenzfehler	41
3.1	Einleitung	41
3.2	Interferenzfehleranalyse	44
3.2.1	Generalisierung des Zustandsvektors	44
3.2.2	Quantifizierung von Interferenzfehlern	46
3.2.3	Nichtlinearität von Smoothing- und Interferenzfehlern	51
3.2.4	Eliminierung von Interferenzfehlern	52
3.3	Standardinversion von CO	55
3.3.1	Historische Entwicklung	55
3.3.2	FTIR-Messungen auf der Zugspitze	56
3.3.3	Konfiguration des Inversionsverfahrens	58
3.3.4	Quantifizierung der Smoothingfehler	60
3.3.5	Quantifizierung der Interferenzfehler	62

3.4	Sensitivitätsstudien zum Interferenzfehler	68
3.4.1	Fall 1: Nicht abgeleitete Interferenzspezies	68
3.4.2	Fall 2: Optimierte Regularisierung der Interferenzspezies	68
3.4.3	Fall 3: Verbreiterte Mikrowindows	72
3.5	Zusammenfassung und Ausblick	73
4	Troposphärisches CO	77
4.1	Einleitung	77
4.2	Optimierte Regularisierung	80
4.2.1	Bisherige Schwächen der Profilinversion	80
4.2.2	Verbesserung der Profilinversion	82
4.2.3	Technische Realisierung in SFIT2	87
4.2.4	Differenzielle FTIR-Spektrometrie	88
4.3	Variabilität in unterschiedlichen Höhen	91
4.3.1	Teilsäulen-Zeitreihen	91
4.3.2	Mittlere Jahresgänge	93
4.3.3	Vergleich mit Flugzeugmessungen	96
4.3.4	Anthropogener Einfluss und Oxidation von CH ₄	98
4.3.5	Einfluss von Großflächenbränden	102
4.4	Zusammenfassung und Ausblick	106
5	Strato-mesosphärisches CO	109
5.1	Einleitung	109
5.2	Optimierte Regularisierung	114
5.3	Variabilität über mittleren Breiten	119
5.3.1	Jahresgang und Jahr-zu-Jahr-Variabilität	119
5.3.2	Tag-zu-Tag-Variabilität	123
5.4	Breitengradabhängigkeit der Variabilität	124
5.5	Zusammenfassung und Ausblick	126
6	Atmosphärischer Wasserdampf	129
6.1	Einleitung	129
6.2	Optimierte Regularisierung	132
6.2.1	Kalibrierung mit Radiosondenmessungen	136
6.2.2	Präzision und Bias	139
6.2.3	Vergleich mit anderen Messtechniken	140
6.2.4	Harmonisierung von Stationen	143
6.3	Trends über Zugspitze und Jungfraujoch	144
6.3.1	Harmonisierung der Stationen	144
6.3.2	Trendanalyse und Diskussion	146

6.4 Zusammenfassung und Ausblick	149
7 Zusammenfassung und Ausblick	151
Literaturverzeichnis	155
Abbildungsverzeichnis	169
Tabellenverzeichnis	171
Abkürzungsverzeichnis	173
A Veröffentlichungsliste	177
B Danksagung	183
C Lebenslauf	185

Spurengase sind geringe Bestandteile der Luft, die insgesamt weniger als ein Prozent des atmosphärischen Gasgemisches ausmachen. Trotz ihrer geringen Konzentration sind einige Spurengase klimarelevant und von zentraler Bedeutung für das irdische Leben. Die Ozonschicht in der Stratosphäre gewährleistet, dass die zellschädigende UV¹-Strahlung der Sonne nahezu vollständig absorbiert wird und den Boden nicht erreicht. Die Spurengase H₂O, CO₂, CH₄ und N₂O lassen die sichtbare Sonnenstrahlung ungehindert passieren, absorbieren jedoch die Wärmestrahlung, die von der Erde zurückgeworfen wird (*Kiehl und Trenberth*, 1997). Ohne diesen sogenannten natürlichen Treibhauseffekt würde die Temperatur auf der Erde einen mittleren Wert von minus 18 Grad annehmen (*Roedel*, 2000).

Das Gleichgewicht dieser Spurengase wird in zunehmendem Maße durch den Menschen gestört. Dies hat zur gegenwärtigen Klimaproblematik geführt. Die globale Erwärmung ist auf den steigenden Verbrauch von fossilen Brennstoffen und die expandierende Agrarindustrie zurückzuführen. Dies hat zu Konzentrationserhöhungen der Treibhausgase CO₂, CH₄ und N₂O geführt (anthropogener Treibhauseffekt). Der Einsatz von FCKW² als Treibgas für Sprühdosen, Kältemittel in Kühlschränken und Lösungsmittel führte zur Entstehung des Ozonlochs (*Chubachi*, 1985). Da diese Gase nur schwer in der Atmosphäre abbaubar sind, konnten sie bis in die Stratosphäre aufsteigen, wo sie die Zerstörung der Ozonschicht bewirken (*Farman et al.*, 1985).

Internationale Abkommen waren notwendig, um der fortschreitenden Schädigung der Atmosphäre durch menschliche Aktivitäten Einhalt zu gebieten. 1989 trat das Montreal-Protokoll in Kraft. In diesem völkerrechtlichen Vertrag verpflichteten sich die teilnehmenden Staaten zur Reduzierung und schließlich zur vollständigen Abschaffung der Emission von Chemikalien, die stratosphärisches Ozon zerstören (*WMO*, 2007). 2005 folgte das Kyoto-Protokoll, in dem sich Industrieländer verpflichteten, die Emission von Treibhausgasen zu reduzieren, welche hauptsächlich für die globale Erwärmung verantwortlich sind. Um politische Entscheidungen dieser Art treffen zu können, ist es notwendig, Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung der Atmosphäre frühzeitig zu erkennen sowie deren Ursachen und Auswirkungen zu verstehen. Dies ist die Aufgabe der Klimaforschung, deren Ergebnisse für die politische Entscheidungsfindung in IPCC³-Sachstandsberichten zusammengefasst werden (*IPCC*, 2007).

¹Ultraviolett

²Fluorchlorkohlenwasserstoff

³Intergovernmental Panel on Climate Change

Die Konzentration der atmosphärischen Spurengase unterliegt einer starken natürlichen Variabilität. Die meisten Spurengase werden photochemisch abgebaut. Dadurch erfährt deren Konzentration eine ausgeprägte Saisonalität und Abhängigkeit von der geographischen Breite. Spurengase werden über Tausende von Kilometern durch die Atmosphäre transportiert (*Holton, 2004*) und können damit die Luftqualität weit entfernt von ihrem Emissionsort beeinträchtigen. In unterschiedlichen Höhen der Atmosphäre kann Spurengasen eine vollkommen andere Bedeutung für den Menschen zuteilwerden. Einerseits ist die Ozonkonzentration in der Stratosphäre lebenswichtig, andererseits stellt Ozon in der Troposphäre einen giftigen Luftschadstoff dar.

Um anthropogene Einflüsse von dieser natürlichen Variabilität zu separieren sowie langzeitliche Änderungen und Trends in der chemischen Zusammensetzung der Erdatmosphäre zu erkennen, ist es notwendig, die Konzentration von Spurengasen mit vertikaler und globaler Auflösung über einen langen Zeitraum zu erfassen. Dies kann sowohl durch Modellierung als auch durch Messung erfolgen. Chemie-Transport-Modelle simulieren den Transport und die Photochemie von Spurengasen und erreichen dabei vertikale und globale Auflösung (*Holloway et al., 2000; Logan et al., 1981*). Modellrechnungen sind jedoch nur dann aussagekräftig, wenn sie durch Messungen angetrieben oder validiert werden. Messungen von atmosphärischen Spurengasen erreichen nur von Satellitensystemen aus eine globale Flächendeckung, oder durch Zusammenschluss mehrerer Bodenstationen zu einem Messnetzwerk.

Mit der Zielsetzung, einen globalen und konsistenten Datensatz an Spurengasmessungen zu gewinnen, wurde im Januar 1991 das heutige NDACC⁴-Netzwerk gegründet. Dies ist ein Zusammenschluss von über 70 Messstationen, an denen mit Fernerkundungsmethoden Langzeitmessungen der zeitlichen und räumlichen Variabilität in der atmosphärischen Zusammensetzung durchgeführt werden. Der Forschungsschwerpunkt liegt hierbei darauf, Änderungen des chemischen und physikalischen Zustands von Tropo- und Stratosphäre zu erkennen und zu verstehen. Anhand der Sondierungstechnik ist das NDACC-Netzwerk in unterschiedliche Arbeitsgruppen unterteilt. Die IRWG⁵ besteht aus mehr als 20 global verteilten bodengebundenen FTIR⁶-Messstationen, die sich mit der Ableitung von Spurengasprofilen aus solaren Absorptionsspektren im infraroten Spektralbereich beschäftigen (*Griffith, 1986*). Seit 1995 ist die FTIR-Station Zugspitze ein Hauptstandort des NDACC-Netzwerks.

Die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit den atmosphärischen Spurengasen ist im Lichtspektrum als Folge von Absorptionslinien zu erkennen, die den verschiedenen Spurengasen zugeordnet werden können (Fin-

⁴Network for the Detection of Atmospheric Composition Change, <http://www.ndacc.org>

⁵Infrared Working Group, <http://www.acd.ucar.edu/irwg/>

⁶Fourier-Transform-Infrarot

gerprints). Aus der Form und Tiefe einer solchen Absorptionslinie kann auf die Konzentration eines Spurengases rückgeschlossen werden. Unter Kenntnis des vertikalen Verlaufs von Druck und Temperatur in der Atmosphäre ist es sogar möglich, daraus ein vertikales Konzentrationsprofil abzuleiten.

Das mathematische Verfahren zur Ableitung eines solchen Spurengasprofils aus einem solaren FTIR-Spektrum wird als Profilinversion bezeichnet und gehört zu den nichtlinearen, schlechtgestellten inversen Problemen. Die spektrale Messung enthält nicht genug Information, um das zugrunde liegende Spurengasprofil eindeutig zu rekonstruieren (Rodgers, 1976). Eine Lösung ist hierbei nur dann möglich, wenn der Lösungsraum aller Spurengasprofile, die mit der spektralen Messung übereinstimmen, eingeschränkt wird. Dies realisiert die sogenannte Regularisierung, welche mathematisch Bedingungen formuliert, die jedes Ergebnisprofil erfüllen muss. Zur Profilinversion von Spurengasen wird in der vorliegenden Arbeit der Inversionsalgorithmus SFIT2⁷ verwendet (Pougatchev und Rinsland, 1995).

Die Inversion eines Spurengasprofils aus einem Infrarotspektrum wird durch starke Querempfindlichkeiten zu anderen Spurengasen verfälscht. Die Absorptionslinien der unterschiedlichen Spurengase überlagern sich im Infrarotbereich so stark, dass sie nicht mehr ausreichend voneinander separierbar sind. Bei der Profilinversion entstehen dadurch sogenannte Interferenzfehler. Diese bewirken, dass dem abgeleiteten Spurengasprofil in bestimmten Höhen falsche Konzentrationen zugeordnet werden. Das Auftreten von Interferenzfehlern wurde von der klassischen Fehlerrechnung für die Fernsondierung vernachlässigt (Connor *et al.*, 1995; Rodgers, 1990, 2000). Erste Ansätze zur Quantifizierung von Interferenzfehlern neigten zur Unterschätzung und sind nicht auf jedes Profilinversionsverfahren anwendbar (Rodgers und Connor, 2003). In Kapitel 3 wird ein neues Verfahren zur korrekten Abschätzung von Interferenzfehlern vorgestellt.

Das Spurengas CO ist ein wichtiger Indikator für die anthropogene Luftverschmutzung (Logan *et al.*, 1981) und spielt eine entscheidende Rolle in der troposphärischen Ozonchemie (Seiler und Fishman, 1981). Dieses Spurengas ist indirekt klimawirksam, weil es die atmosphärische Konzentration von CH₄ bestimmt (Daniel und Solomon, 1998) und die Selbstreinigungsfähigkeit der Atmosphäre beeinflusst, indem es die hauptsächliche Senke für das Hydroxylradikal OH bildet (Spivakovsky *et al.*, 2000). CO hat sich auf Grund seiner langen photochemischen Lebenszeit als idealer Tracer⁸ für den atmosphärischen Transport von Luftmassen etabliert (Forster *et al.*, 2001; Yurganov *et al.*, 2004, 2005). Dabei reflektiert die CO-Variabilität in verschiedenen Höhen den Einfluss unterschiedlicher Transportprozesse (Fischer *et al.*, 2006; Pfister *et al.*, 2004). Bisherige Ansätze, um vertikale CO-Profile aus solaren bodengebundenen FTIR-Spektren abzuleiten, zeigten jedoch

⁷Radiativ Transfer and Profile Retrieval Algorithm

⁸Tracer: gemeint sind atmosphärische Spurengase, deren Messung zur Nachverfolgung von Luftströmungen verwendet werden kann.

erhebliche Sensitivitätsprobleme (*Rinsland et al.*, 1998, 1999, 2000, 2002; *Zhao et al.*, 2002). Diese Verfahren haben Variabilitäten in falschen Höhen wiedergegeben und sogar vollständig gedämpft. In Kapitel 4 wird ein neues Konzept zur Profilableitung von CO vorgestellt, welches die bisherigen Sensitivitätsprobleme behebt. Dies ermöglicht die Ableitung einer Langzeitserie von CO-Profilen aus den Spektren der Zugspitze und Garmisch, welche neue Erkenntnisse über den atmosphärischen Transport und die Variabilität von CO in unterschiedlichen Höhen erbringt.

Seit mehr als 20 Jahren fordern Modellierer Langzeitmessungen von strato-mesosphärischem CO über mittleren Breiten. Diese sind notwendig, um das Verständnis und die Modellierung von Transportprozessen in der mittleren Atmosphäre zu verbessern (*Solomon et al.*, 1985). Obwohl über höheren Breiten solche Langzeitserien aus bodengebundenen FTIR-Messungen gewonnen werden konnten (*Jones et al.*, 2007; *Kasai et al.*, 2005), scheiterte der Versuch, diese Methode auf mittlere Breiten zu übertragen (*Velazco et al.*, 2007). Bis heute umfasst die längste Zeitserie von strato-mesosphärischem CO über mittleren Breiten lediglich zwei Jahre und wurde aus Mikrowellenmessungen abgeleitet (*Forkman et al.*, 2003). Kapitel 5 stellt eine neue Methode vor, um Langzeitserien von strato-mesosphärischem CO aus solaren bodengebundenen FTIR-Messungen zu gewinnen. Die Methode, welche für die Stationen Zugspitze und Garmisch erstmalig demonstriert wird, ist für alle Stationen in mittleren Breiten anwendbar. Die statistische geophysikalische Analyse der Langzeitserien (Zugspitze und Garmisch) liefert neue Erkenntnisse zum Transport von polaren Luftmassen zu mittleren Breiten.

Wasserdampf ist das wichtigste Treibhausgas und hauptsächlich verantwortlich für den natürlichen Treibhauseffekt (*Seiler und Hahn*, 2001). Eine aktuelle Fragestellung der Klimaforschung ist, ob der natürliche Treibhauseffekt durch die globale Erwärmung verstärkt wird (*Hansen und Lacis*, 1991). Aufschluss darüber kann nur die Suche nach Trends des atmosphärischen Wasserdampfs geben. Auf Grund der starken Variabilität des Wasserdampfs auf zeitlicher und räumlicher Skala werden hierfür Langzeitmessungen benötigt. Bisher basieren solche Langzeitserien auf Radiosondenmessungen (*Ross und Elliott*, 2001), die auf Grund von mehrfachen technischen Updates der Sensoren durch künstliche Sprünge verfälscht werden (*Miloshevich et al.*, 2006). Diese Inhomogenität der Radiosondenmessungen macht sie ungeeignet für Trendstudien. Kapitel 6 präsentiert ein neues Verfahren zur Ableitung einer Langzeitserie des integrierten Wasserdampfgehalts der Atmosphäre (integrated water vapour, IWV⁹), die im Gegensatz zu den gegenwärtigen Radiosondenmessungen homogen ist. Eine Methode zur Übertragung auf andere FTIR-Stationen wird entwickelt und anhand der Station Jungfraujoch erprobt. Für die IWV-Langzeitserien beider Stationen werden Trendanalysen durchgeführt. Die Ergebnisse der Trendanalysen stützt die kürzlich aus Satellitenarbeiten abgeleitete

⁹Integrated Water Vapour

und relativ neue Erkenntnis, dass IWV-Trends über dem Land räumlich hoch variabel sind (*Mieruch et al.*, 2008; *Wagner et al.*, 2005). Eine NDACC-Netzwerkstudie mit diesem Verfahren könnte helfen, die starke Variabilität der IWV-Trends auf globaler Skala zu verstehen.

Dieses Kapitel liefert eine Übersicht über die Methoden, die für das Verständnis der vorliegenden Arbeit benötigt werden: (i) Die Vorwärtsrechnung simuliert ein Absorptionsspektrum, das zeigt wie die solare Infrarotstrahlung durch Spurengase in der Erdatmosphäre geschwächt wird. Spurengase absorbieren auf Grund ihrer Molekülstruktur an spezifischen und diskreten Wellenzahlen (Schwingungs-Rotationsübergänge). Diese Absorptionslinien werden durch Druck und Temperatur unterschiedlich verformt (Lorentz-, Doppler-Linienform). Die Form einer Absorptionslinie (Voigt-Linienform) verrät, in welchen Höhen die solare Strahlung absorbiert wurde, wenn der vertikale Verlauf von Druck und Temperatur in der Atmosphäre bekannt ist. (ii) Das Prinzip der bodengebundenen FTIR-Spektrometrie ermöglicht die genaue Messung eines solaren Absorptionsspektrums im Infrarotbereich. (iii) Das Inversionsverfahren vergleicht ein gemessenes mit einem simulierten solaren Spektrum und leitet daraus vertikale Konzentrationsprofile von Spurengasen ab. (iv) Die klassische Fehlerrechnung der Fernsondierung analysiert, mit welchen Unsicherheiten diese Profile behaftet sind.

2.1 Aufbau der Erdatmosphäre

Die atmosphärische Luft ist ein Gasgemisch, das im Mittel 0.04 % Wasserdampf (H_2O) enthält. Da gerade Wasserdampf starken Variationen unterliegt, wird gewöhnlich die Zusammensetzung von trockener Luft betrachtet (ohne H_2O). Die Hauptbestandteile der trockenen atmosphärischen Luft sind Stickstoff N_2 (78.084 %), Sauerstoff O_2 (20.950 %) und Argon Ar (0.934 %). Die restlichen Gase machen zusammen weniger als 0.05 % aus und werden deshalb als Spurengase bezeichnet (Roedel, 2000).

Obwohl die Spurengase in der Atmosphäre nur geringe Konzentrationen aufweisen (ppm^1 oder sogar ppb^2), haben einige von ihnen eine zentrale Bedeutung für das Leben, nehmen Einfluss auf den Klimawandel und geben Auskunft über die Luftverschmutzung. Ozon O_3 (30 ppb) bildet eine Schutzschicht gegen die UV-Strahlung der Sonne. Die atmosphärischen Konzentrationen von H_2O , CO_2 (379 ppm), CH_4 (1774 ppb) und N_2O (319 ppb) sind verantwortlich für den Treibhauseffekt. Das Spurengas CO (50 - 200 ppb) gibt Auskunft über Quellen, Transport und Abbau von anthropogenen Luftverschmutzungen.

¹Parts per Million, Teile pro Million

²Parts per Billion, Teile pro Milliarde

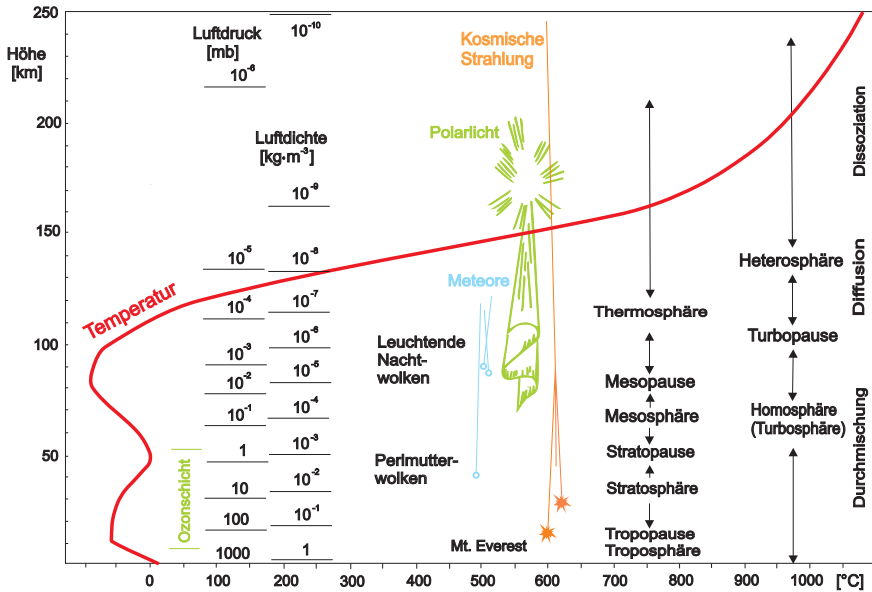


Abbildung 2.1: Aufbau der Erdatmosphäre: vertikales Temperatur- und Druckprofil sowie die Gliederung der Atmosphäre in aufeinander folgende Sphären (Liljequist und Cehak, 1984).

2.1.1 Vertikaler Temperaturverlauf

Die Erdatmosphäre wird in aufeinander folgende Schichten (Sphären) unterteilt, die anhand des vertikalen Temperaturverlaufs definiert sind (siehe Abbildung 2.1). Diese Schichten enden jeweils bei einer Temperaturinversion und werden durch eine Pausenregion voneinander separiert. Die Schichtenreihenfolge von unten nach oben ist: Troposphäre (Grenzschicht, freie Troposphäre), Tropopause, Stratosphäre, Stratopause, Mesosphäre, Mesopause, Thermosphäre, Thermopause und Exosphäre (Liljequist und Cehak, 1984).

Troposphäre

Die Troposphäre ist die unterste Schicht der Atmosphäre, in der sich alle wetterrelevanten Phänomene abspielen. Diese Sphäre enthält nahezu den gesamten Wasserdampf und ca. 80 % der atmosphärischen Gesamtmasse. Die unterste Teilschicht der Troposphäre wird als planetare Grenzschicht bezeichnet und reicht bis in eine Höhe von 1 - 2,5 km. Innerhalb der Grenzschicht bewirkt der Einfluss der Erdoberfläche starke Veränderungen in den meteorologischen Parametern Temperatur, Windgeschwindigkeit und Feuchte. Die obere Grenze der Troposphäre

wird als Tropopause bezeichnet. In dieser Höhe ist die Temperatur bereits auf ca. -60°C abgefallen. Die Lage der Tropopause ist stark abhängig vom Breitengrad und unterliegt jahreszeitlichen Schwankungen. Ihre maximale Höhe von 17 - 18 km erreicht sie in den Tropen. In mittleren Breiten liegt sie bei 11 - 12 km, und an den Polen ist sie bereits in einer Höhe von 8 km zu finden. Im Bereich der Tropopause befinden sich relativ schmale Bänder mit hohen Windgeschwindigkeiten (bis zu 500 km/h), die als Jetstreams (Strahlströme) bezeichnet werden. Diese verursachen die vertikale Aufspaltung und Neubildung der Tropopause. Die Tropopause bildet eine Barriere für den Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre (*Brasseur et al.*, 1999).

Stratosphäre

Die Stratosphäre reicht von ca. 12 km bis in eine Höhe von 50 km. Der Bereich < 20 km wird als untere Stratosphäre bezeichnet und weist eine konstante Temperatur von ca. -56°C auf. In der oberen Stratosphäre (> 20 km) nimmt die Temperatur mit steigender Höhe wieder zu und erreicht bei 50 km ca. 0°C . Die Aufheizung der Stratosphäre wird durch Ozon bewirkt, das die kurzwellige Sonnenstrahlung absorbiert und in Wärme umwandelt. Die Ozonkonzentration in der Stratosphäre nimmt mit der Höhe stark zu und erreicht bei ca. 30 km ihr Maximum (Ozonschicht). Unterhalb von 30 km konzentrieren sich nahezu 99 % der atmosphärischen Gesamtmasse.

Mesosphäre

Die Mesosphäre reicht von ca. 50 - 85 km und ist durch eine stetige Abnahme der Temperatur gekennzeichnet. Das Minimum der Temperatur von fast -100°C befindet sich am oberen Ende der Mesosphäre (bei 80 km).

Thermosphäre

Die Thermosphäre reicht von 85 - 500 km. Temperaturen können dort praktisch nicht mehr bestimmt werden, sondern lediglich Strahlungsenergien.

Exosphäre

Die Exosphäre ist der Bereich > 500 km. Dort ist der Druck so gering, dass von einem Vakuum gesprochen werden kann.

2.1.2 Vertikaler Druckverlauf

Die atmosphärische Luft kann näherungsweise als ideales Gas verstanden werden. Der Zustand eines idealen Gases wird durch die Zustandsgrößen Druck p , Tempe-

ratur T und Dichte ϱ beschrieben. Der Zusammenhang zwischen diesen Größen wird durch die allgemeine Gasgleichung definiert:

$$\begin{aligned} p \cdot V &= m \cdot RT \\ \Leftrightarrow p &= \varrho \cdot RT \end{aligned} \quad (2.1)$$

Hierbei bezeichnet V das Volumen, m die Masse, $\varrho = m/V$ die Dichte des betrachteten Gases und R die spezifische Gaskonstante.

Die vertikale Verteilung der Gasmoleküle in der Atmosphäre wird durch die Erdanziehungskraft (Schwerebeschleunigung) stark beeinflusst. Dies bewirkt eine exponentielle Abnahme des Drucks p und der Dichte ϱ mit steigender Höhe z . Dieser Zusammenhang kann aus der hydrostatischen Grundgleichung abgeleitet werden:

$$\frac{dp}{dz} = -\varrho \cdot g \quad (2.2)$$

Mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung 2.1 kann die Dichte in Gleichung 2.2 durch $\varrho = p/RT$ ersetzt werden, und es ergibt sich die folgende Differenzialgleichung erster Ordnung:

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{p}{RT} \cdot g \quad (2.3)$$

Durch Trennung der Variablen mit nachfolgender Integration resultiert aus Gleichung 2.3 die barometrische Höhenformel. Bei dieser Integration muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Temperatur eine Funktion der Höhe ist $T(z)$. Die Schwerebeschleunigung g in der Atmosphäre kann in guter Näherung als höhenkonstant angenommen werden:

$$p(z_1) = p(z_0) \cdot e^{-\frac{g}{R} \int_{z_0}^{z_1} \frac{1}{T(z)} dz} \quad (2.4)$$

Gleichung 2.4 ermöglicht die Berechnung des Drucks in einer beliebigen Höhe z_1 . Hierbei bezeichnet $p(z_0)$ den Druck³ bei NN.

2.1.3 Strahlungstransport

Wenn das Sonnenlicht durch die Erdatmosphäre dringt, wird dessen Intensität durch Absorption und Streuung im atmosphärischen Gasgemisch geschwächt (*Goody und Yung*, 1989). Abbildung 2.2 zeigt schematisch den Strahlengang des Sonnenlichts durch die Atmosphäre. Hierbei ist h die Dicke der Atmosphäre, L der Lichtweg und θ der sogenannte Sonnenzenitwinkel (SZA⁴). Die Schwächung der Intensität des Sonnenlichts hängt stark davon ab, in welchem Winkel die Strahlung durch die

³Dieser ist nur unter Standardbedingungen 1013.25 hPa.

⁴Solar Zenith Angle

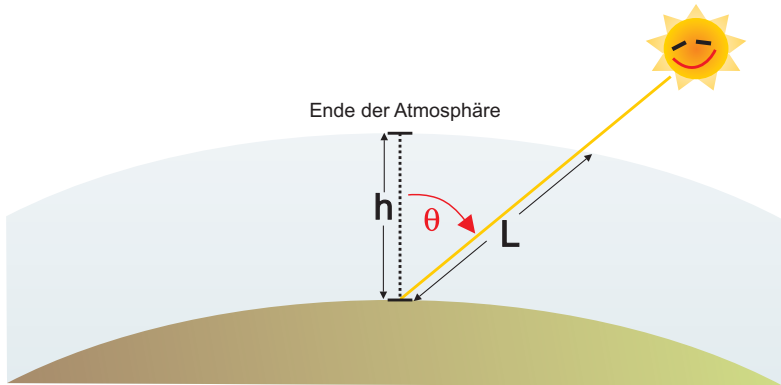


Abbildung 2.2: Strahlengang des Sonnenlichts durch die Atmosphäre. Hierbei ist h die Dicke der Atmosphäre, L die Länge des Strahlengangs des Sonnenlichts und θ der scheinbare Sonnenzenitwinkel.

Atmosphäre dringt, weil sich dadurch die Länge des Strahlengangs L ändert. Bei $\theta = 0$ würde das Sonnenlicht nur die Dicke der Atmosphäre h durchdringen. Mit steigendem θ wird der Strahlengang L des Sonnenlichts immer länger, und somit die Intensität stärker geschwächt. Abbildung 2.3 zeigt, dass die elektromagnetische Strahlung der Sonne mit zunehmenden Sonnenzenitwinkel θ stärker geschwächt wird (Horvath, 1993).

Nach der klassischen Definition besteht elektromagnetische Strahlung aus Wellenzügen periodischer, elektrischer und magnetischer Felder, die senkrecht aufeinander stehen. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit⁵ c , die Wellenlänge λ und die Frequenz ν sind durch folgende Gleichung miteinander verbunden:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2.5)$$

In der Spektrometrie wird außerdem noch die Wellenzahl $\hat{\nu}$ verwendet, die sich wie folgt definiert:

$$\hat{\nu} := \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (2.6)$$

Die elektromagnetische Strahlung der Sonne entspricht näherungsweise der Planck'schen Schwarzkörperstrahlung bei der Temperatur $T = 5777 \text{ K}$ (siehe Abbildung 2.3). Die Abweichung von dieser Modellvorstellung ergibt sich aus physikalischen Prozessen, die in der Sonne stattfinden. Folgende Funktion definiert die

⁵Die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ist 299792458 m/s.

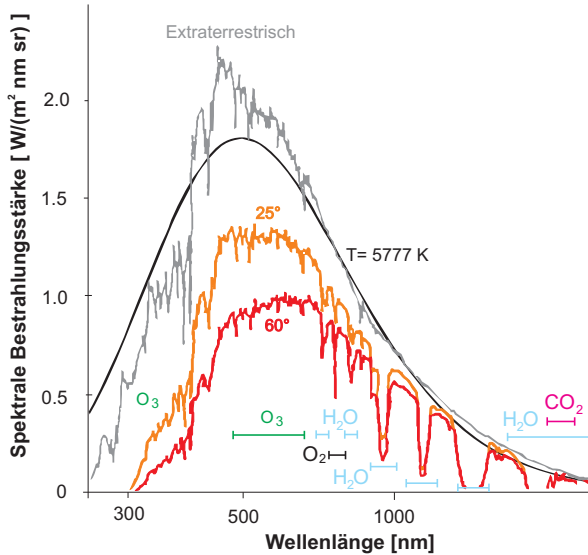


Abbildung 2.3: Das extraterrestrische Spektrum (graue Kurve) entspricht der Sonnenstrahlung, welche die Erdatmosphäre erreicht. Diese ist näherungsweise durch die Schwarzkörperstrahlung bei 5777 K beschrieben (schwarze Kurve). Bei zunehmendem Sonnenzenitwinkel ist der Weg des Lichts durch die Erdatmosphäre länger und resultiert in stärker geschwächten terrestrischen Spektren. Die Marken kennzeichnen starke Absorptionen durch Spurengase (Horvath, 1993).

Abhängigkeit der Schwarzkörperstrahlung von der Temperatur T und der Frequenz ν (Planck'sche Strahlungsgleichung):

$$U(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)} - 1} \quad (2.7)$$

Hierbei bezeichnet h das Planck'sche Wirkungsquantum, k die Boltzmann-Konstante und c die Lichtgeschwindigkeit. Folglich besitzt die Sonnenstrahlung ein Spektrum, dass von Gamma- und Röntgen-, über die ultraviolette⁶, sichtbare⁷ und infrarote⁸ bis hin zu Radiowellenstrahlung reicht. Interessanterweise hat die Sonnenstrahlung im sichtbaren Bereich ihre maximale Strahlungsintensität (siehe Abbildung 2.3).

Den Erdboden erreicht nahezu keine Strahlung mit einer Wellenlänge kleiner 300 nm. Strahlungen von etwa 180 nm werden durch O_2 , O , N_2 und N in der Mesosphäre absorbiert. Die Strahlung oberhalb von 220 nm wird hauptsächlich

⁶UV: Wellenlängen von 100 - 400 nm

⁷VIS: Wellenlängen von 400 - 780 nm

⁸IR: Wellenlängen von 780 - 10^6 nm

von O_3 in der Stratosphäre absorbiert. Aber auch andere Moleküle tragen zur Schwächung der solaren Strahlung bei (siehe die Markierungen in Abbildung 2.3). Die molekulare Absorption von Spurengasen bewirkt eine Schwächung der solaren Strahlung in selektiven Wellenlängenbereichen (Absorptionslinien). Die Streuung an Aerosolen und Molekülen hingegen eine Reduzierung der Intensität über das gesamte solare Spektrum hinweg. Die molekulare Absorption von Spurengasen wird durch die Quantenmechanik beschrieben, die Streuung an Molekülen als Rayleigh-Streuung bezeichnet und die Streuung an Aerosolen, Dunstteilchen sowie Nebeltropfen durch die Mie-Theorie erklärt.

Die aufgeführten Prozesse werden in der Strahlungsübertragungsgleichung zusammengefasst. Diese beschreibt die Intensitätsänderung des Sonnenlichts $dI(\hat{\nu})$ der Wellenzahl $\hat{\nu}$ beim Durchlaufen der Wegstrecke dz in der Erdatmosphäre:

$$\begin{aligned} \frac{dI(\hat{\nu})}{dz} = & - (K_a(\hat{\nu}) + K_s(\hat{\nu})) \cdot I_0(\hat{\nu}) \\ & + K_a(\hat{\nu}) \cdot U(\hat{\nu}, T) \\ & + I_s(\hat{\nu}) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Hierbei ist $I_0(\hat{\nu})$ die Intensität des einfallenden Sonnenlichts. Die erste Zeile der obigen Gleichung beschreibt die Extinktion der solaren Strahlung durch molekulare Absorption und Streuung. $K_a(\hat{\nu})$ wird als Absorptionskoeffizient und $K_s(\hat{\nu})$ als Streukoeffizient bezeichnet. Die zweite Zeile beschreibt die thermische Strahlungsintensität der Atmosphäre in Beobachtungsrichtung. Dabei ist $U(\hat{\nu}, T)$ die Schwarzkörperstrahlung bei Temperatur T der Atmosphäre. Die letzte Zeile erfasst die Strahlung, welche aus der Umgebung in die Beobachtungsrichtung eingestreut wird. Die Intensität dieser Streustrahlung wird durch $I_s(\hat{\nu})$ beschrieben.

2.2 Vorwärtsmodell

Das Vorwärtsmodell simuliert die Schwächung des Sonnenspektrums (Absorptionsspektren) durch atmosphärische Spurengase (siehe Abbildung 2.4). Im Folgenden sind die physikalischen Grundlagen dieser Vorwärtsrechnung dargestellt. Dabei wird das Sonnenlicht nur im Infrarotbereich betrachtet. In diesem Wellenzahlbereich wird die solare Strahlung nicht durch Streuung, sondern hauptsächlich durch molekulare Absorption geschwächt. Da später das direkte Sonnenlicht analysiert wird, ist die thermische Strahlung der Atmosphäre, in Richtung des Beobachters, gegenüber der solaren zu vernachlässigen und wird deshalb nicht weiter berücksichtigt. Für den Infrarotbereich kann somit die Schwächung der solaren Strahlung in der Erdatmosphäre durch die folgende vereinfachte Form von Gleichung 2.8 beschrieben werden:

$$dI(\hat{\nu}) = - \epsilon(\hat{\nu}, z) \cdot I_0(\hat{\nu}) dz \quad (2.9)$$

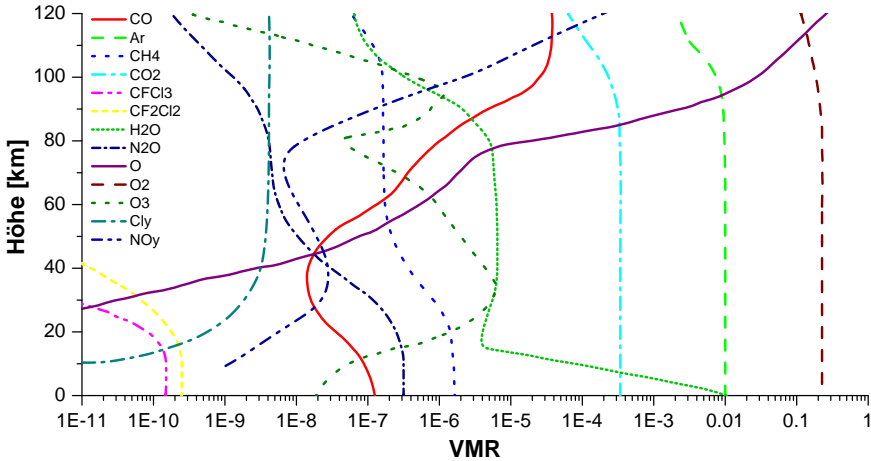


Abbildung 2.4: Spurengase in der Erdatmosphäre als vertikale Profile in VMR (Goody und Yung, 1989)

Hierbei ist $\epsilon(\hat{\nu}, z)$ die optische Dichte, die besagt wie stark die solare Strahlung in der Atmosphäre, in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\hat{\nu}$ und der Höhe z , geschwächt wird. Die Wellenzahlabhängigkeit der optischen Dichte zeigt sich direkt in Abbildung 2.3. Während die Erdatmosphäre nahezu keine UV-Strahlung durchlässt, ist sie andererseits für den VIS⁹-Bereich gut durchlässig. Die Höhenabhängigkeit der optischen Dichte kann ebenfalls anhand der UV-Strahlung verdeutlicht werden. Die Absorption der UV-Strahlung erfolgt nicht gleichmäßig über alle atmosphärischen Höhen, sondern findet hauptsächlich in der Stratosphäre statt (siehe O₃-Profil in Abbildung 2.4).

Die Lösung der Differenzialgleichung 2.9 ergibt das Lambert-Beer-Gesetz, welches die Grundlage für die Vorwärtsmodellierung darstellt:

$$I(\hat{\nu}, z_0) = I_0(\hat{\nu}) \cdot e^{-\int_{z=z_0}^{\infty} \epsilon(\hat{\nu}, z) dz} \quad (2.10)$$

Diese Gleichung besagt, dass elektromagnetische Strahlung exponentiell mit der Weglänge geschwächt wird, wenn sie eine absorbierende Substanz durchdringt. Jeder Höhe z_0 der Atmosphäre wird die entsprechende geschwächte solare Strahlung $I(\hat{\nu}, z_0)$ zugeordnet.

⁹Visible Light

Hierbei ist die wesentliche Schwierigkeit die Modellierung der optischen Dichte $\epsilon(\hat{v}, z)$, die sich wie folgt zusammensetzt:

$$\epsilon(\hat{v}, z) = \sum_{i=1}^N \sigma_i(\hat{v}, T(z), P(z)) \cdot \frac{n_i(z)}{\cos(\theta(\hat{v}, z))} \quad (2.11)$$

Der Index i läuft über alle atmosphärischen Spurengase, die elektromagnetische Strahlung absorbieren. $n_i(z)$ ist das vertikale Dichteprofil und $\sigma_i(\hat{v}, T, P)$ der temperatur- und druckabhängige Absorptionsquerschnitt des Spurengases i . $T(z)$ und $P(z)$ bezeichnen das vertikale Temperatur- und Druckprofil. $\theta(\hat{v}, z)$ ist der scheinbare Sonnenzenitwinkel. Da die Dichte und somit auch der Brechungsindex in der Atmosphäre mit der Höhe abnehmen, ist der optische Weg des Sonnenlichts nicht geradlinig. Folglich ist $\theta(\hat{v}, z)$ eine Funktion von \hat{v} und z . Der scheinbare Sonnenzenitwinkel ist immer kleiner als der astronomische.

Was durch die Vorwärtsrechnung notwendigerweise noch abgedeckt werden muss, ist die Bestimmung des temperatur-, druck- und wellenzahlabhängigen Absorptionsquerschnitts $\sigma_i(\hat{v}, T, P)$ für jedes atmosphärische Spurengas i . Die wichtigsten Grundlagen hierfür werden in den nachfolgenden Kapiteln dargestellt.

Aus der Molekülstruktur eines Spurengases ergibt sich, welche Wellenzahlen der solaren Strahlung dieses absorbieren kann. Jedes Molekül verursacht eine spezielle Signatur von Absorptionslinien, die es wie einen Fingerabdruck identifiziert. Dieser Zusammenhang wird anhand eines zweiatomigen Moleküls veranschaulicht, das mit Infrarotstrahlung wechselwirkt (siehe Kapitel 2.2.1).

Der Theorie nach wird durch die Absorption eines ruhenden Moleküls eine schmale Linie im Spektrum erzeugt. Die thermische Bewegung und Wechselwirkung mit benachbarten Molekülen bewirkt jedoch, dass Absorptionslinien verbreitert werden. Diese Art der Verformung von Absorptionslinien ist abhängig vom vertikalen Temperatur- und Druckprofil der Atmosphäre (siehe Kapitel 2.2.2).

2.2.1 Molekulare Absorptionslinien

Wenn Moleküle mit Licht bestrahlt werden, können sie die Energie der Strahlung aufnehmen (absorbieren). Dabei wechselt das Molekül von einem Zustand der Energie E_i in den energiereicheren Zustand der Energie E_j . Eine wichtige Erkenntnis der Quantenmechanik ist, dass es nur Molekülzustände mit diskreten Energieniveaus (E_i, E_j) gibt. Ein Wechsel benötigt stets die diskrete (quantisierte) Energie $\Delta E_{ij} = E_j - E_i$.

Daraus folgt, dass der Übergang von E_i zu E_j nur von Licht einer bestimmten Wellenzahl angeregt werden kann, welche die benötigte Energie ΔE_{ij} exakt

aufbringt. Mit Hilfe des Planck'schen Wirkungsquantums h und der Lichtgeschwindigkeit c ist diese Wellenzahl berechenbar:

$$\Delta E_{ij} = E_j - E_i = hc \cdot \hat{\nu} \quad (2.12)$$

Dies bewirkt, dass ein Molekül das einfallende Licht nicht gleichmäßig über den gesamten spektralen Bereich, sondern nur an diskreten Wellenzahlen schwächt. Das Absorptionsspektrum eines Moleküls ist eine Folge von scharfen Linien.

Radiowellenstrahlung bewirkt die Änderung der Spinrichtung von Kernen, Mikrowellenstrahlung regt die Rotation des gesamten Moleküls an, Infrarotstrahlung bewirkt Schwingungen des Molekülgerüsts, UV/VIS-Strahlung regt Valenzelektronen an, und die Röntgenstrahlung bewirkt die Anregung und evtl. Ionisierung der inneren Elektronen.

In dieser Arbeit wird nur die Wechselwirkung zwischen Molekülen und solarer Infrarotstrahlung betrachtet. Daher wird im Weiteren die Gesamtenergie E_{tot} eines Moleküls durch dessen Rotationsenergie E_{rot} und seiner Schwingungsenergie E_{vib} definiert.

Rotationsenergieniveaus

Die Rotationsenergie eines zweiatomigen Moleküls wird näherungsweise durch das Modell des starren Rotators beschrieben. Hierbei werden die Massen m_1 und m_2 der beiden Atomkerne des Moleküls betrachtet, die sich um den Schwerpunkt ihrer Bindungsachse drehen. Eine Grundbedingung, dass überhaupt elektromagnetische Wellen mit dem Molekül in Wechselwirkung treten können, ist die Existenz eines Dipolmoments. Dies ist beispielsweise bei heterogenen zweiatomigen Molekülen der Fall.

Die quantenmechanische Rechnung ergibt hierfür die folgenden diskreten Energieniveaus:

$$E_{rot}(J) = hc \cdot B \cdot J(J + 1), \quad \text{mit} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c \cdot I} \quad (2.13)$$

Jedes dieser Energieniveaus ist $(2J + 1)$ -fach entartet. Dies wird durch die Magnetquantenzahl $-J \leq m \leq J$ angegeben und bedeutet, dass es $(2J + 1)$ -fach besetzt werden kann. In der obigen Formel bezeichnet $J = 0, 1, 2, \dots$ die Drehimpulsquantenzahl, welche nur natürliche Zahlen größer oder gleich Null annehmen kann. B wird als Rotationskonstante bezeichnet und ist abhängig vom Trägheitsmoment $I = \mu \cdot r^2$ des rotierenden Moleküls. Das Trägheitsmoment ergibt sich für das klassische Modell aus der reduzierten Masse $\mu = (m_1 m_2) / (m_1 + m_2)$ und dem Abstand r zwischen den zwei Atomkernen.

Die Auswahlregel erlaubt nur Übergänge zwischen Rotationsenergieniveaus, welche die folgende Bedingung erfüllen:

$$\Delta J = \pm 1 \quad (2.14)$$

Daraus ergibt sich, dass der Energieunterschied zwischen zwei benachbarten Energieniveaus proportional zur Quantenzahl des Drehimpulses J ist:

$$\Delta E_{rot} = E_{rot}(J) - E_{rot}(J - 1) = 2hc \cdot BJ \quad (2.15)$$

Somit entsteht eine äquidistante Folge von Absorptionslinien. Absorptionslinien, die durch Rotationsübergänge verursacht werden, befinden sich typischerweise im Mikrowellenbereich¹⁰.

Schwingungsenergieniveaus

Die Schwingungsenergie eines zweiatomigen Moleküls kann näherungsweise durch das Modell des harmonischen Oszillators beschrieben werden. Hierbei wird die Schwingung der zwei Atomkerne entlang ihrer Bindung betrachtet. Für dieses Modell ergibt die quantenmechanische Rechnung die folgenden nicht diskreten Energieniveaus:

$$E_{vib}(n) = hc \cdot \hat{\nu}_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.16)$$

Hierbei bezeichnet $n = 0, 1, 2, \dots$ die Schwingungsquantenzahl, welche nur ganzzahlige Werte größer oder gleich Null annehmen darf. Die Auswahlregel erlaubt nur Dipolübergänge zwischen Schwingungsenergieniveaus, für die gilt:

$$\Delta n = \pm 1 \quad (2.17)$$

Zwischen zwei benachbarten Energieniveaus besteht somit der folgende Energieunterschied:

$$\Delta E_{vib} = E_{vib}(n) - E_{vib}(n - 1) = hc \cdot \hat{\nu}_0 \quad (2.18)$$

Die Schwingungs-Eigenfrequenz $c \cdot \hat{\nu}_0 = \sqrt{k/\mu}$ des Moleküls ergibt sich, in Analogie zum klassischen harmonischen Oszillator, aus der reduzierten Masse $\mu = (m_1 m_2)/(m_1 + m_2)$ der beiden Atome des Moleküls. Der Energieunterschied zwischen zwei Schwingungsenergieniveaus ist somit unabhängig von n und abhängig von $\hat{\nu}_0$. Absorptionsbanden, die durch Schwingungsübergänge verursacht werden, befinden sich im nahen bis mittleren Infrarot¹¹.

¹⁰Wellenlängen von 10^{-2} m bis 10^{-4} m

¹¹Wellenlängen von 10^{-4} m bis 10^{-6} m

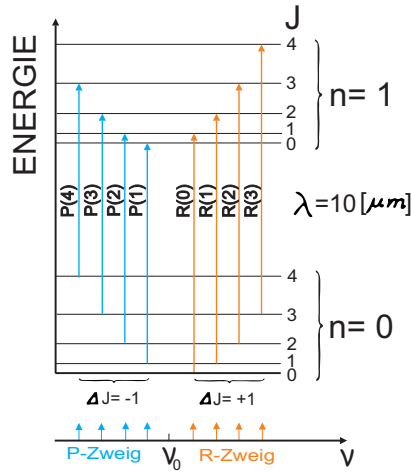


Abbildung 2.5: Schwingungs- Rotationsenergieniveaus: Übergang der Schwingung $n = 0$ auf $n = 1$ mit erlaubten Kombinationen von Rotationsübergängen. Übergänge mit $\Delta J = -1$ bilden die Linien des P-Zweigs und $\Delta J = 1$ die des R-Zweigs. $\Delta J = 0$ ist nicht erlaubt. ν_0 ist die Schwingungs-Eigenfrequenz des Moleküls (Schanda, 1986).

Schwingungs-Rotationsenergieniveaus

Die Schwingungs-Rotationsenergie eines Moleküls ergibt sich aus der Summe der einzelnen Beiträge (Born-Oppenheimer-Näherung), in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl J und der Schwingungsquantenzahl n :

$$E_{\text{tot}}(n, J) = E_{\text{rot}}(J) + E_{\text{vib}}(n) = hc \cdot \hat{\nu}_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) + hc \cdot B J(J + 1) \quad (2.19)$$

Wenn Infrarotstrahlung auf ein zweiatomiges Molekül trifft, ist ein gleichzeitiger Wechsel der Schwingungs- und Rotationszustände möglich. Hierbei sind jedoch nicht alle diese Übergänge erlaubt. Die Auswahlregeln für dieses System erlauben nur Übergänge mit $\Delta n = \pm 1$ (Dipolwechselwirkung) und $\Delta J = \pm 1$ (Drehimpulsänderung auf Grund des Photonenspins $= \pm 1$). Bei Raumtemperatur befinden sich nahezu alle Moleküle in ihrem Schwingungsgrundzustand $n = 0$. Damit ist der Übergang von $n = 0$ zu $n = 1$ am wahrscheinlichsten. In diesem Fall sind viele unterschiedliche Rotationsenergieniveaus besetzt. Der Übergang $n = 0$ zu $n = 1$ kann folglich mit unterschiedlichen Rotationsübergängen $\Delta J = \pm 1$ kombiniert werden (siehe Abbildung 2.5). Schwingungsübergänge sind ca. 100-mal energiereicher als Rotationsübergänge. Folglich bildet sich im Spektrum eine symmetrische Struktur von Absorptionslinien um ν_0 aus, die in sogenannte Zweige unterteilt wird.

Die Linien, welche durch einen Rotationsübergang $\Delta J = -1$ entstehen, werden als P-Zweig bezeichnet. Die Linien, die durch einen Rotationsübergang $\Delta J = +1$ verursacht werden, bezeichnet man als R-Zweig. Der Übergang $\Delta J = 0$ ist im Allgemeinen nicht erlaubt.

2.2.2 Linien-Verbreiterungsmechanismen

Nach der vorgestellten Theorie können Moleküle Strahlung nur bei diskreten Wellenzahlen schwächen. Dabei wird jedoch vernachlässigt, dass die Energie und Lebensdauer eines angeregten Molekülzustands über die Unschärferelation verknüpft sind, Moleküle sich in einem Gas auf die Strahlung zu- oder von ihr wegbewegen und mit anderen Molekülen wechselwirken können. All diese Phänomene bewirken eine Verbreiterung der Absorptionslinien.

Natürliche Linienbreite (Lorentz-Linienform)

Durch Absorption eines Photons wechselt ein Molekül von seinem Grundzustand in einen angeregten Zustand. Dieser angeregte Zustand hat nur eine endliche Lebensdauer τ , nach der das Molekül durch spontane Emission wieder in den Grundzustand zurückfällt. Die Heisenberg'sche Unschärferelation besagt, dass die Unsicherheit über die Energie ΔE mit der Unsicherheit der Lebensdauer $\Delta\tau$ des angeregten Zustands verknüpft ist:

$$\Delta\tau \cdot \Delta E \geq \frac{h}{2\pi} \quad (2.20)$$

Diese Gleichung impliziert, dass ein angeregter Zustand nur unter der Annahme eine exakte Energie besitzt, wenn seine Lebensdauer τ unendlich groß ist. Da dies nie der Fall ist, sind die einzelnen Energieniveaus auf der Energieskala unscharf. Die natürliche Linienverbreiterung ist gegenüber anderen Mechanismen zu vernachlässigen.

Druckverbreiterung (Lorentz-Linienform)

Die Lorentz- oder Druckverbreiterung einer Absorptionslinie ist verwandt mit der natürlichen Linienverbreiterung. Mit steigendem Druck stoßen die einzelnen Moleküle in einem Gas häufiger gegeneinander. Einige dieser Stöße führen dazu, dass Moleküle vorzeitig aus ihrem angeregten Zustand zurück in den Grundzustand fallen. Dies entspricht effektiv einer Verkürzung der Lebensdauer τ . Die Linienformfunktion der Druckverbreiterung ist wie folgt definiert:

$$f_L(\hat{\nu} - \hat{\nu}_0) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\sigma_L}{\sigma_L^2 + (\hat{\nu} - \hat{\nu}_0)^2} \quad (2.21)$$

Hierbei steht die Halbwertsbreite $\Delta_L = \sigma_L$ mit der Durchschnittszeit zwischen zwei Kollisionen τ_k in folgendem Zusammenhang:

$$\Delta_L = \sigma_L = \frac{c}{4\pi\tau_k} \quad (2.22)$$

τ_k ist dabei stark druckabhängig.

Temperaturverbreiterung (Doppler-Linienform)

Ein ruhendes Molekül kann nur ein Photon absorbieren, das die Frequenz $c \cdot \hat{\nu}_0$ besitzt. Wenn sich jedoch das Molekül mit der Geschwindigkeit v entgegen oder mit der Einfallrichtung des Photons bewegt, dann nimmt es die Photonenfrequenz entsprechend um $c \cdot \Delta\hat{\nu}$ erhöht (blau verschoben) oder verringert (rot verschoben) wahr. Dieser Effekt ist als optischer Doppler-Effekt bekannt. Für die Frequenzverschiebung $c \cdot \Delta\hat{\nu}$ gilt näherungsweise:

$$\Delta\hat{\nu} = \hat{\nu}_0 \cdot \frac{v}{c} \quad (2.23)$$

Hierbei bezeichnet c die Geschwindigkeit des einfallenden Photons (Lichtgeschwindigkeit).

Die Teilchen in einem idealen Gas bewegen sich nicht mit gleichen, sondern unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Nach der Maxwell-Boltzmann-Verteilung sind die drei Geschwindigkeitsvektoren eines bewegten Teilchens in einem idealen Gas unabhängig voneinander normalverteilt. Dabei ist der Mittelwert $\mu = 0$ und die Standardabweichung

$$\sigma = \sqrt{\frac{kT}{m}}. \quad (2.24)$$

In der Formel 2.24 bezeichnet k die Boltzmann-Konstante, m die Teilchenmasse und T die Temperatur. In einem Gas bewegen sich immer einige Moleküle relativ zu einfallenden Photonen. Diese Teilchen absorbieren Photonen mit einer um $c \cdot \Delta\hat{\nu}$ verschobenen Frequenz. Die resultierende Absorptionslinie hat die Form einer Gauß-Kurve (Normalverteilung) und ergibt sich aus den Gleichungen 2.23 und 2.24. Somit wird die Absorptionslinie durch den Mittelwert $\hat{\nu}_0$ und die Standardabweichung σ_D definiert:

$$\sigma_D = \frac{\hat{\nu}_0}{c} \cdot \sqrt{\frac{kT}{m}} \quad (2.25)$$

Dadurch ist die Linienformfunktion der Doppler-Verbreiterung bestimmt:

$$f_D(\hat{\nu} - \hat{\nu}_0) = \frac{1}{\sigma_D \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\left(\frac{\hat{\nu} - \hat{\nu}_0}{\sigma_D}\right)^2} \quad (2.26)$$

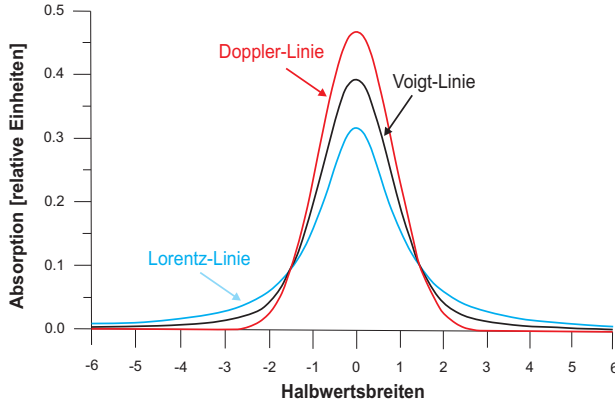


Abbildung 2.6: Verbreiterung von Absorptionslinien durch Druck (Lorentz-Linie) und Temperatur (Doppler-Linie). Die Faltung von Lorentz- und Doppler- ergibt eine Voigt-Linie. Die drei Funktionen sind mit gleicher Halbwertsbreite und Fläche dargestellt.

Die Halbwertsbreite der Doppler-Funktion ist wie folgt definiert:

$$\Delta_D = \sqrt{\ln 2} \cdot \sigma_D \quad (2.27)$$

Δ_D wird als Doppler-Breite bezeichnet. Durch die starke Temperaturabhängigkeit wird die Doppler-Verbreiterung von Absorptionslinien erst in ca. 30 km Höhe bedeutsam. Folglich werden die Absorptionslinien von troposphärischen Spurengasen nur geringfügig durch die Temperatur verbreitert. Dieser Effekt wird erst für stratosphärische Spurengase zum dominierenden Faktor.

Voigt-Linienform

Bisher wurde die Verbreiterung von Absorptionslinien durch Druck und Temperatur separat betrachtet. Die reale Linienverbreiterung ist eine Kombination aus beiden Prozessen. Unter der Annahme, dass die Druckverbreiterung einer Linie von der Temperaturverbreiterung unabhängig ist, kann die Kombination beider Prozesse durch eine Faltung der Doppler- und Lorentz-Funktionen beschrieben werden. Das Resultat dieser Faltung wird als Voigt-Profil bezeichnet:

$$f_V(\hat{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} f_D(\hat{\nu}') \cdot f_L(\hat{\nu} - \hat{\nu}') d\hat{\nu}' \quad (2.28)$$

Abbildung 2.6 zeigt, dass sich die Linienverbreiterungen durch Temperatur und Druck deutlich unterscheiden. Die Druckverbreiterung erweitert die Flanken,

während die Temperaturverbreiterung sich auf das Zentrum einer Absorptionslinie auswirkt. Mit dem Voigt-Profil kann für jede Höhe der Atmosphäre berechnet werden, wie eine Absorptionslinie dort verbreitert wird. Hierzu muss nur der vertikale Verlauf von Temperatur und Druck bekannt sein. Durch den Vergleich von einem solchen simulierten mit einem gemessenen solaren Spektrum ist es möglich, Rückschlüsse auf das vertikale Konzentrationsprofil des Absorbers zu ziehen. Die Linienverbreiterung ist die inhärente vertikale Auflösung eines solaren Spektrums.

2.3 Messung solarer FTIR-Spektren

Die vorherigen Kapitel geben eine Übersicht über die physikalischen Grundlagen, die nötig sind, um die Schwächung der solaren Strahlung in der Erdatmosphäre durch Simulationen vorhersagen zu können. Im Gegensatz dazu zeigt dieses Kapitel, wie die geschwächte solare Strahlung mit hoher Präzision vom Boden aus gemessen werden kann. Es wird das Verfahren der solaren bodengebundenen FTIR-Spektrometrie mit direktem Sonnenlicht vorgestellt. Diese Methode ermöglicht es, eine Vielzahl von atmosphärischen Spurengasen gleichzeitig mit nur einer Messung zu bestimmen. Das hierzu verwendete Messinstrument wird FTIR-Spektrometer oder auch FTS¹² genannt und ist im Wesentlichen ein Michelson-Interferometer, welches solare Strahlung im Infrarotbereich analysiert.

2.3.1 Aufbau und Funktion eines FTS

Abbildung 2.7 zeigt den schematischen Aufbau eines solaren FTIR-Spektrometers. Der Sonnenfolger (Solartracker) T ist ein computergesteuerter Spiegel, der sicherstellt, dass nur direktes Sonnenlicht in das Interferometer geleitet wird. Der Strahlenteiler (Beamsplitter) B ist ein halbdurchlässiger Spiegel, der die eine Hälfte der einfallenden Strahlung reflektiert und die andere Hälfte ungehindert passieren lässt. S_1 ist ein unbeweglicher Spiegel mit festem Abstand X_1 zu B , S_2 hingegen ist ein beweglicher Spiegel, der jeden beliebigen Abstand X_2 zu B einnehmen kann. Die Differenz $\Delta X = X_2 - X_1$ wird als optische Wegdifferenz (OPD¹³) bezeichnet. D ist ein Detektor zur Messung der Lichtintensität.

Ein FTIR-Spektrometer spaltet eine einfallende Lichtwelle I_0 in zwei gleichartige Wellen I_1 und I_2 auf, verschiebt diese räumlich um ΔX gegeneinander, und bringt sie danach durch Überlagerung zur Interferenz auf dem Detektor D . Abhängig von ΔX misst D eine verstärkte oder geschwächte Lichtintensität, die sich durch konstruktive oder destruktive Interferenz der beiden Lichtwellen ergibt.

Das FTIR-Spektrometer misst somit nicht das Spektrum des einfallenden Lichts, sondern eine Funktion der Lichtintensität $I(\Delta X)$ abhängig von der optischen Wegdif-

¹²Fourier-Transform-Spektrometer

¹³Optical Path Difference

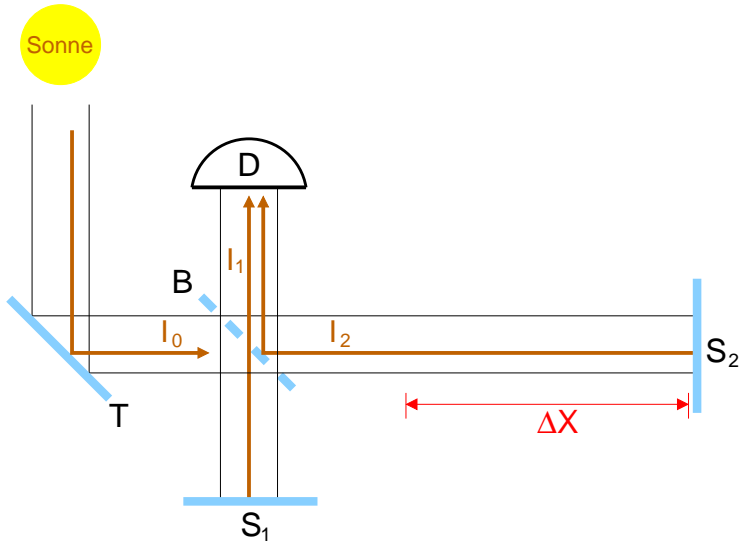


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau eines Fourier-Transform-Spektrometers mit Solartracker (T), Strahlenteiler (B), unbeweglichem Spiegel (S_1), beweglichem Spiegel (S_2), optischer Wegdifferenz (ΔX), Detektor (D), Intensität des einfallenden Strahls (I_0) und Intensität der interferierenden Strahlen (I_1, I_2).

ferenz ΔX . Die Funktion $I(\Delta X)$ wird auch als Interferogramm bezeichnet und kann durch kontinuierliches Verschieben des beweglichen Spiegels S_2 abgetastet werden. Mit Hilfe der Fourier-Transformation ist es dann möglich, aus dem Interferogramm das Spektrum des einfallenden Lichts zu berechnen.

2.3.2 Interferogramm und Spektrum

Im Folgenden wird gezeigt, wie aus dem Interferogramm $I(\Delta X)$ das Spektrum $S(\hat{\nu})$ des einfallenden Lichts berechnet werden kann.

Zum Verständnis werden die Zusammenhänge zunächst für die monochromatische Strahlung einer festen Wellenzahl $\hat{\nu}$ betrachtet. In diesem Fall entspricht das Interferogramm der folgenden Funktion:

$$I(\Delta X) = I_0 \cdot \cos(2\pi\hat{\nu} \cdot \Delta X) \quad (2.29)$$

Für monochromatische Strahlung kann das Lichtspektrum aus dem Interferogramm abgelesen werden. Die Wellenlänge $\lambda = \frac{1}{\hat{\nu}}$ ergibt sich aus dem Abstand zwischen zwei Maxima, und die Intensität I_0 kann bei $\Delta X = 0$ abgelesen werden. Somit ist das Spektrum $S(\hat{\nu}) = I_0$ bestimmt.

Wird polychromatisches Licht in das Interferometer eingespeist (z. B. Sonnenlicht), dann sind die Zusammenhänge nicht mehr offensichtlich. Das Interferogramm setzt sich hierbei aus einzelnen monochromatischen Strahlungsbeiträgen mit unterschiedlichen Intensitäten und Wellenzahlen zusammen. Der Zusammenhang zwischen Interferogramm und Spektrum ist dann wie folgt definiert:

$$I(\Delta X) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\hat{\nu}) \cdot \cos(2\pi\hat{\nu} \cdot \Delta X) d\hat{\nu}$$

$$\Leftrightarrow I(\Delta X) = \mathcal{F}(S(\hat{\nu})) \quad (2.30)$$

Um die mathematische Darstellung zu vereinfachen, wird das Spektrum $S(\hat{\nu}) = S(-\hat{\nu})$ symmetrisch zum Ursprung fortgeführt. Nach Gleichung 2.30 ist das Interferogramm nichts anderes als die Fourier-Transformation des gesuchten Spektrums. Daraus folgt, dass aus dem Interferogramm mit einer inversen Fourier-Transformation das Spektrum errechnet werden kann:

$$S(\hat{\nu}) = \mathcal{F}^{-1}(\mathcal{F}(S(\hat{\nu}))) = \mathcal{F}^{-1}(I(\Delta X))$$

$$\Leftrightarrow S(\hat{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\Delta X) \cdot \cos(2\pi\hat{\nu} \cdot \Delta X) d\Delta X$$

$$\Leftrightarrow S(\hat{\nu}) = 2 \cdot \int_0^{+\infty} I(\Delta X) \cdot \cos(2\pi\hat{\nu} \cdot \Delta X) d\Delta X \quad (2.31)$$

Würde der Spiegel S_2 unendlich weit verschoben, dann könnte das Spektrum $S(\hat{\nu})$ aus dem Interferogramm $I(\Delta X)$ fehlerfrei rekonstruiert werden. Dies ist technisch nicht möglich, denn jedes Interferometer besitzt einen maximalen Wegunterschied OPD_{MAX} , der die spektrale Auflösung begrenzt.

2.3.3 Spektrale Auflösung

Auf Grund der begrenzten Wegdifferenz $\Delta X \leq OPD_{MAX}$ steht nur ein Teil des Interferogramms zur Verfügung, um das Spektrum zu berechnen. Dies wird durch die Apparatfunktion $A(\Delta X)$ mathematisch formuliert, die idealerweise eine Rechteckfunktion ist:

$$A(\Delta X) = \begin{cases} 1 & \text{für } \Delta X \leq OPD_{MAX} \\ 0 & \text{für } \Delta X > OPD_{MAX} \end{cases} \quad (2.32)$$

$I(\Delta X) \cdot A(\Delta X)$ ist dann ein Interferogramm endlicher Wegdifferenz und $\hat{S}(\hat{\nu})$ das daraus berechnete Spektrum:

$$\begin{aligned}\hat{S}(\hat{\nu}) &= \mathcal{F}^{-1}(I(\Delta X) \cdot A(\Delta X)) \\ \Leftrightarrow \hat{S}(\hat{\nu}) &= \mathcal{F}^{-1}(I(\Delta X)) \otimes \mathcal{F}^{-1}(A(\Delta X)) \\ \Leftrightarrow \hat{S}(\hat{\nu}) &= S(\hat{\nu}) \otimes \mathcal{F}^{-1}(A(\Delta X))\end{aligned}\quad (2.33)$$

Mit \otimes wird hierbei der Faltungsoperator bezeichnet (eine Multiplikation im Ortsbereich wird zu einer Faltung im Spektralbereich). Die obige Formel besagt, dass die endliche Wegdifferenz eines Interferometers die Faltung des realen Spektrums $S(\hat{\nu})$ mit der Funktion $\mathcal{F}^{-1}(A(\Delta X))$ bewirkt. Diese Funktion wird als ILS¹⁴ bezeichnet. Unter der Annahme, dass die Apparatfunktion eine ideale Rechteckfunktion ist, gilt hierfür:

$$ILS(\hat{\nu}) = \mathcal{F}^{-1}(A(\Delta X)) = \frac{\sin(2\pi\hat{\nu} \cdot OPD_{MAX})}{\hat{\nu}} \quad (2.34)$$

Die ILS beschreibt, wie aus einer scharfen Spektrallinie ein Kardinalsinus wird. Dies entspricht einer Reduktion der spektralen Auflösung. Um zwei Spektrallinien bei $\hat{\nu}_1$ und $\hat{\nu}_2$ mit Abstand $\Delta\hat{\nu} = \hat{\nu}_1 - \hat{\nu}_2$ gerade noch auflösen zu können, muss die OPD_{MAX} nach folgender Bedingung gewählt werden:

$$\Delta\hat{\nu} = \frac{1}{2 \cdot OPD_{MAX}} \quad (2.35)$$

Dieser Zusammenhang ergibt sich direkt aus dem Abtasttheorem von Nyquist-Shannon. Die spektrale Auflösung eines Interferometers ist umgekehrt proportional zur doppelten maximalen Wegdifferenz.

Da reale Messungen durch elektronisches Rauschen überlagert sind, wird die spektrale Auflösung weiter reduziert. Gewöhnlich kann durch Mittelung von mehreren, schnell hintereinander gemessenen Interferogrammen das elektronische Rauschen reduziert werden. Dies ist nur auf Kosten einer geringeren OPD_{MAX} der einzelnen Interferogramme oder durch eine Verlängerung der Messzeit zu realisieren. Eine lange Messzeit ist ungünstig, weil sich währenddessen der Zustand der Atmosphäre und der Sonnenzenitwinkel ändern können. In der Praxis muss bei der Wahl der maximalen Wegdifferenz OPD_{MAX} stets der Kompromiss zwischen (i) spektraler Auflösung, (ii) Messzeit und (iii) elektronischem Rauschen getroffen werden.

Es ist stark anwendungsbezogen, welche spektrale Auflösung für eine Messung notwendig ist. Für die Untersuchungen troposphärischer Spurengase ist eine geringere spektrale Auflösung notwendig als für die Untersuchungen von stratosphärischen oder strato-mesosphärischen Spurengasen. Absorptionen in der Troposphäre

¹⁴Instrumental Line Shape

verursachen breite Absorptionslinien, während die spektrale Signatur von stratosphärischen und strato-mesosphärischen Absorptionen viel schärfer ausfällt, weil diese eine geringere Druckverbreiterung erfahren.

2.4 Profilinversion von Spurengasen

Die Erkenntnisse der vorherigen Kapitel können wie folgt zusammengefasst werden. Die Schwächung der solaren Strahlung in der Erdatmosphäre kann mit hoher Genauigkeit gemessen werden. Das Ergebnis ist ein solares Absorptionsspektrum $y \in \mathbb{R}^m$, welches an m diskreten Wellenlängen abgetastet wird. y wird als Messvektor bezeichnet. Ein solares Absorptionsspektrum y kann berechnet werden, wenn die Zusammensetzung der Erdatmosphäre, die geographischen Koordinaten und der Zeitpunkt der Messung bekannt sind.

2.4.1 Inverses Problem

Der Messvektor y steht in einem funktionalen Zusammenhang mit dem Zustand der Erdatmosphäre $x \in \mathbb{R}^n$, der durch das Vorwärtsmodell F definiert wird. F ist eine Abbildung vom Zustandsraum (Raum aller möglichen Zustände der Atmosphäre) in den Messraum (Raum aller möglichen solaren Spektren):

$$y = F(x) + \epsilon \quad (2.36)$$

Eine reale Messung y ist immer durch Rauschen überlagert, was der Vektor ϵ beschreibt. Der Vektor x wird als Zustandsvektor der Länge n bezeichnet und enthält alle Parameter, die für die Vorwärtsrechnung benötigt werden (vertikale Profile der atmosphärischen Spurengase, Temperatur, Druck ...). Manchmal wird x vereinfachend als Target-Profil bezeichnet. Dabei wird nur der Teilvektor des vollständigen Zustandsvektors betrachtet, der das zu bestimmende Spurengasprofil enthält (Target-Spezies). Alle anderen Profile des vollständigen Zustandsvektors werden als Interferenz-Profile bezeichnet (Interferenzspezies). Das Target-Profil und die Interferenz-Profile sind diskrete Repräsentationen von kontinuierlichen Funktionen. Unter der Schichtaufteilung oder auch Hard-Constraint wird die Zerlegung der Profile in aufeinander folgende Höhenschichten verstanden.

Die Inverse der Abbildung F wird als Umkehrung, Retrieval oder Ableitung eines atmosphärischen Profils aus einem Spektrum bezeichnet. Dies ist eine Abbildung, die jedem solaren Absorptionsspektrum y den entsprechenden Zustand der Erdatmosphäre x zuordnet. Eine eindeutige Zuordnung ist hierbei jedoch nicht möglich. Durch das Rauschen im Spektrum und die Mehrdeutigkeit des Vorwärtsmodells sind stets eine Vielzahl Zustände x_1, x_2, \dots der Atmosphäre mit einer Messung y konsistent. Die Suche nach einer inversen Abbildung von F kann als

Problem der kleinsten Quadrate formuliert werden. Es wird ein atmosphärischer Zustand \mathbf{x} gesucht, der den folgenden Term minimiert:

$$\| \mathbf{y} - F(\mathbf{x}) \|_{\mathbf{S}_\epsilon}^2 + \| \mathbf{x} - \mathbf{x}_a \|_{\mathbf{R}}^2 = [\mathbf{y} - F(\mathbf{x})]^T \mathbf{S}_\epsilon^{-1} [\mathbf{y} - F(\mathbf{x})] + [\mathbf{x} - \mathbf{x}_a]^T \mathbf{R} [\mathbf{x} - \mathbf{x}_a] \quad (2.37)$$

Hierbei bezeichnet $\| \cdot \|$ die quadratische Norm. $\mathbf{S}_\epsilon \in \mathbb{R}^{m \times m}$ ist die Messfehler-Kovarianzmatrix und beschreibt die Ungenauigkeit der Messung auf Grund des Rauschens. Die Matrix $\mathbf{R} \in \mathbb{R}^{n \times n}$ wird als Regularisierung oder Smoothing-Constraint bezeichnet und definiert, welche Zustände \mathbf{x} am wahrscheinlichsten sind. Der Vektor \mathbf{x}_a ist das Apriori-Profil und repräsentiert die beste Schätzung des Zustands der Atmosphäre vor der eigentlichen Messung. Das Tripel $[\mathbf{S}_\epsilon, \mathbf{R}, \mathbf{x}_a]$ wird als Apriori-Information bezeichnet.

Auf Grund der Nichtlinearität des Vorwärtsmodells F muss der obige Term mit Hilfe einer Newton-Iteration minimiert werden. Dabei ermöglicht der Regularisierungsterm $\mathbf{R} \in \mathbb{R}^{n \times n}$, Bedingungen zu formulieren, die jede Lösung erfüllen muss:

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + (\mathbf{K}_{x,i}^T \mathbf{S}_\epsilon^{-1} \mathbf{K}_{x,i} \mathbf{R})^{-1} \times \{ \mathbf{K}_{x,i}^T \mathbf{S}_\epsilon^{-1} [\mathbf{y} - F(\mathbf{x}_i)] - \mathbf{R}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_a) \} \quad (2.38)$$

Die Matrix $\mathbf{K} = \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \mathbf{x}}$ wird Jacobi-Matrix von F oder „Weighting-Funktion“ genannt. Sie stellt einen linearen Zusammenhang zwischen \mathbf{x} und \mathbf{y} her. Das Subskript i bezeichnet dabei den Iterationsindex. Das Ergebnis dieser Minimierung ist der abgeleitete Zustand $\hat{\mathbf{x}}$.

Die Gain-Matrix $\mathbf{G} = \frac{\partial \hat{\mathbf{x}}}{\partial \mathbf{y}}$ beschreibt, wie sich $\hat{\mathbf{x}}$ ändert, wenn \mathbf{y} variiert wird:

$$\mathbf{G} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_\epsilon^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{R})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_\epsilon^{-1} \quad (2.39)$$

Die Averaging-Kernel-Matrix $\mathbf{A} = \frac{\partial \hat{\mathbf{x}}}{\partial \mathbf{x}}$ stellt einen Zusammenhang zwischen dem wahren Zustand der Atmosphäre \mathbf{x} und dem Ergebnis der Inversion $\hat{\mathbf{x}}$ her:

$$\mathbf{A} = \mathbf{GK} \quad (2.40)$$

Die j -te Spalte der Matrix \mathbf{A} beschreibt beispielsweise, inwieweit eine wahre Abweichung vom Apriori-Profil in der Höhe j durch das Inversionsverfahren missinterpretiert wird und sich im Ergebnis $\hat{\mathbf{x}}$ über alle Höhen verteilt. Die k -te Zeile von \mathbf{A} besagt, inwieweit das Inversionsergebnis $\hat{\mathbf{x}}$ der Höhe k durch die Abweichungen vom Apriori-Profil in allen anderen Höhen verfälscht wird. Somit ermöglicht die Averaging-Kernel-Matrix \mathbf{A} , die vertikale Auflösung eines Sondierungssystems zu

analysieren. Aus diesem Grund beschreibt \mathbf{A} dessen vertikale Sensitivität. Die Spur der Averaging-Kernel-Matrix wird „degrees of freedom for signal“ (dofs¹⁵) genannt:

$$\text{dofs} = \text{Spur}(\mathbf{A}) \quad (2.41)$$

Die Zahl dofs ist ein Maß für den Informationsgehalt der spektralen Messung und besagt, wie viele unabhängige Größen über den Zustand der Atmosphäre aus der Messung abgeleitet werden können.

Im Allgemeinen ist die Messfehler-Kovarianzmatrix \mathbf{S}_e eine diagonale Matrix, die für alle Wellenlängen den gleichen Wert $(\text{SNR}^{16})^{-2}$ auf der Diagonalen trägt. Dieser kann direkt aus der spektralen Messung \mathbf{y} abgelesen werden. Das Apriori-Profil \mathbf{x}_a wird durch Flugzeug- und Ballonmessungen oder Modellkalkulationen berechnet. Die größte Schwierigkeit stellt jedoch die Wahl der Regularisierungsmatrix \mathbf{R} dar. Hierbei können zwei Verfahrensweisen unterschieden werden. Nach der Optimal-Estimation-Theorie werden die Matrix \mathbf{R} und das Apriori-Profil \mathbf{x}_a direkt aus Messungen berechnet. Eine Alternative stellt die Verwendung von diskreten Ableitungsoperatoren dar, um die Verformung von $\hat{\mathbf{x}}$ einzuschränken. Beide Ansätze werden im Folgenden erläutert.

2.4.2 Regularisierung

Es werden zwei unterschiedliche Ansätze für die Konstruktion von \mathbf{R} vorgestellt. Dies sind die Optimal-Estimation-Theorie nach *Rodgers* (1976) und die Tikhonov-Regularisierung (*Tikhonov*, 1963).

Im Fall von Optimal-Estimation wird \mathbf{R} durch folgende Relation definiert:

$$\mathbf{R} = \mathbf{S}_R^{-1} \quad (2.42)$$

Hierbei ist $\mathbf{S}_R \in \mathbb{R}^{n \times n}$ eine Apriori-Kovarianzmatrix. Im Idealfall wird \mathbf{S}_R aus einem Ensemble von klimatologischen Profilen konstruiert, welche alle möglichen Zustände der Atmosphäre umfassen. Der Optimal-Estimation-Ansatz definiert eine Wahrscheinlichkeitsverteilung der atmosphärischen Zustände, die durch den Mittelwert \mathbf{x}_a und Kovarianzmatrix \mathbf{S}_R bestimmt ist.

Im Fall der Tikhonov-Regularisierung wird die Matrix \mathbf{R} wie folgt gewählt:

$$\mathbf{R} = \alpha \mathbf{L}^T \mathbf{L} \quad (2.43)$$

¹⁵Degrees of Freedom for Signal

¹⁶Signal-to-Noise Ratio

Hier wird der Wert α als Stärke des Constraints und \mathbf{L} als der Constraintoperator bezeichnet. \mathbf{L} kann z. B. ein diskreter Ableitungsoperator erster Ordnung \mathbf{L}_1 sein:

$$\mathbf{L}_1 = \alpha \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -1 & 1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{(n-1) \times n} \quad (2.44)$$

Der \mathbf{L}_1 -Operator schränkt die Verformung des abgeleiteten Profils ein (relativ zur Form des Apriori-Profiles). Es gibt eine Vielzahl von Ansätzen, um einen sinnvollen Wert für α zu finden (Steck, 2002). Hier werden zwei Grenzfälle betrachtet.

Die Wahl $\alpha \rightarrow \infty$ entspricht einem unendlich starken Soft-Constraint der Profilmform, jedoch wird der Skalierfaktor des Profils überhaupt nicht gedämpft. Diese Regularisierung kann somit verwendet werden, um die Inversion durch VMR¹⁷-Profilskalierung (eine Schicht) auf einer hochauflösenden Schichtaufteilung zu emulieren. Diese Idee wird auf niederauflösende Schichtaufteilungen mit mehreren Schichten in Kapitel 3.2.2 erweitert. Die Emulation wird benötigt, um Interferenzfehler auf niederauflösenden Schichtaufteilungen zu quantifizieren.

Die Wahl $\alpha \rightarrow 0$ beschreibt eine Profilinversion ohne jegliche Regularisierung. Das abgeleitete Profil wird in diesem Fall stark oszillieren, es ergibt jedoch einen perfekten spektralen Fit (kein Residuum). Dadurch werden jegliche Interferenzeffekte der Interferenzspezies mit der Target-Spezies eliminiert. Dies wird in Kapitel 3.2.4 diskutiert.

2.4.3 Klassische Fehleranalyse

Die generelle Formulierung zur Quantifizierung von Interferenzfehlern in Kapitel 3.2.2 ist eine Erweiterung der klassischen Fehlerrechnung für die Fernsondierung nach Rodgers (1990, 2000). Daher werden hier die wichtigsten Definitionen aus Rodgers (2000) dargestellt. Nach Rodgers (2000, Gleichung 3.16) steht das abgeleitete Target-Profil $\hat{\mathbf{x}}$ mit dem wahren Profil \mathbf{x} in folgender Relation:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x} &= (\mathbf{A} - \mathbf{I})(\mathbf{x} - \mathbf{x}_a) && \dots \text{Smoothingfehler} \\ &+ \mathbf{G}\mathbf{K}_b(\mathbf{b} - \hat{\mathbf{b}}) && \dots \text{Modellparameterfehler} \\ &+ \mathbf{G}\Delta f(\mathbf{x}, \mathbf{b}, \mathbf{b}') && \dots \text{Vorwärtsmodellfehler} \\ &+ \mathbf{G}_\epsilon && \dots \text{Rauschfehler} \end{aligned} \quad (2.45)$$

¹⁷Volume Mixing Ratio

Hierbei bezeichnen $\mathbf{A} = \frac{\partial \hat{x}}{\partial x}$, $\mathbf{G} = \frac{\partial \hat{x}}{\partial y}$, $\mathbf{K}_b = \frac{\partial y}{\partial b}$ und \mathbf{x}_a das Apriori-Profil. Die Vorwärtsmodellparameter \mathbf{b} sind Parameter, die nicht bestimmt werden. Da diese jedoch nicht bekannt sind, wird mit $\hat{\mathbf{b}}$ deren beste Schätzung bezeichnet. Die Vorwärtsfunktion f beschreibt die wahre physikalische Relation zwischen dem Messvektor \mathbf{y} und dem Target-Profil \mathbf{x} :

$$\mathbf{y} = f(\mathbf{x}, \mathbf{b}, \mathbf{b}') + \boldsymbol{\epsilon} \quad (2.46)$$

Messrauschen wird durch den Vektor $\boldsymbol{\epsilon}$ beschrieben. Das Vorwärtsmodell F steht mit der Vorwärtsfunktion f wie folgt in Relation:

$$\Delta f = f(\mathbf{x}, \mathbf{b}, \mathbf{b}') - F(\mathbf{x}, \mathbf{b}) \quad (2.47)$$

Hierbei sind \mathbf{b}' alle Vorwärtsmodellparameter, die in der Implementierung von F vernachlässigt werden. Δf ist der Fehler des Vorwärtsmodells, der sich aus einer unzureichenden Modellierung der realen Physik ergibt.

INTERFERENZFEHLER

Absorptionslinien können im Infrarotbereich so stark überlappen, dass dadurch eine signifikante Unsicherheit bei der Profildableitung von Spurengasen entsteht. Dieser sogenannte Interferenzfehler wird durch die klassische Fehlerrechnung nach Rodgers (2000) nicht erfasst. Aktuelle Ansätze zu dessen Quantifizierung (Rodgers und Connor, 2003) neigen zur Unterschätzung und sind nicht auf jedes Inversionsverfahren anwendbar. Eine neue Interferenzfehleranalyse wird formuliert, ermöglicht die korrekte Abschätzung von Interferenzfehlern für jedes Inversionsverfahren und ist anwendbar für alle Fernsondierungstechniken im Infrarotbereich. Es wird erstmalig gezeigt, dass Interferenzfehler den Smoothingfehler übersteigen und damit signifikant das Ergebnis der Profilinversion verfälschen. Eine optimierte Regularisierung kann Interferenzfehler nahezu eliminieren (relativ zum Smoothingfehler). Dadurch wird die in der Auswertung bisher kritische Feinabstimmung der Mikrowindow-Grenzen nahezu unbedeutend. Eine Verbreiterung dieser führt erstmalig zur Reduktion des Gesamtfehlers. Das neue Konzept wird an der gegenwärtigen Standardinversion von CO aus FTIR-Spektren der Station Zugspitze erprobt.

3.1 Einleitung

Das theoretische Konzept der Profildableitung aus spektralen Messungen wurde vor mehr als 30 Jahren von Rodgers (1976) formuliert und anfänglich auf Mikrowellenmessungen angewandt. Die Fehlerrechnung dieses Verfahrens unterscheidet zwischen vier Klassen, d. h. „Smoothingfehler“, „Modellparameterfehler“, „Vorwärtsmodellfehler“ und „Rauschfehler“ (Connor *et al.*, 1995; Rodgers, 1990, 2000). Diese Fehlerklassen wurden unverändert von der Fernsondierung im Mikrowellenbereich auf die Fernsondierung im Infrarotbereich übertragen. Bei dieser Übertragung wurde jedoch nicht berücksichtigt, dass im Infrarotbereich eine neue Fehlerklasse an Bedeutung gewinnt.

Die Flanken von Absorptionslinien reichen (theoretisch) immer bis ins Unendliche (siehe Gleichung 2.28). Deshalb wird jede Absorptionslinie, welche für die Profilinversion einer Target-Spezies verwendet wird, stets von Nachbarlinien anderer Interferenzspezies überlagert. Diese Überlagerung bewirkt eine Unsicherheit bei der Bestimmung der Target-Spezies, die als „Interferenzfehler“ bezeichnet wird. Die Klasse der Interferenzfehler ist signifikant für die Fernsondierung im Infrarotbereich, weil sich dort die Absorptionslinien viel stärker überlagern als im Mikrowellenbereich.

Interferenzfehler können durch die vier klassischen Fehlerterme nicht vollständig erfasst werden. Sie sind weder Fehler in spektroskopischen Parametern, noch ergeben sie sich durch eine unrealistische Modellierung der Linienformen von Interferenzspezies. Fehler in den spektroskopischen Parametern gehören zur Klasse der Modellparameterfehler. Fehler, die durch eine unrealistisch modellierte Linienform verursacht werden, fallen in die Klasse der Vorwärtsmodellfehler.

Interferenzfehler können nur in dem folgenden Spezialfall als Modellparameterfehler quantifiziert werden (*Rodgers*, 2000, Gleichung 3.16, zweiter Term). Interferenzspezies werden bei der Ableitung der Target-Spezies häufig nicht mitbestimmt. Dies wird hauptsächlich gemacht, um den Rechenaufwand für das Inversionsverfahren zu reduzieren (z. B. in der Fernsondierung durch Satelliten). In diesem Fall entstehen Interferenzfehler durch die Abweichung von dem wahren Profil einer Interferenzspezies zur Messzeit und dem fälschlicherweise konstant angenommenen Apriori-Profil in der Vorwärtsrechnung. Durch diese Abweichung entstehen spektrale Residuen um die Absorptionssignaturen der Interferenzspezies, welche durch die Profilinversion der Target-Spezies fälschlicherweise ausgeglichen werden. Dies verursacht unphysikalische Artefakte im abgeleiteten Target-Profil (Oszillationen).

Die Fehlerquantifizierung im Fall von nicht mitbestimmten Interferenzspezies wurde bereits von vorherigen Studien behandelt. Diese versuchten, den Interferenzfehler durch eine geschickte Feinabstimmung der Mikrowindow-Grenzen zu reduzieren. Hierbei wurden die Mikrowindows so gewählt, dass die spektrale Signatur der Target-Spezies möglichst vollständig erhalten bleibt, der Beitrag von Interferenzspezies jedoch minimiert wird (z. B. *Dudhia et al.*, 2002; *Echle et al.*, 2000; von *Clarmann und Echle*, 1998).

Ein alternativer Ansatz, um Interferenzfehler zu reduzieren, ist das gleichzeitige Ableiten der Interferenzspezies mit der Target-Spezies. Hierbei wird der Interferenzfehler für einen gegebenen Satz von Mikrowindows reduziert. Der Nachteil dabei ist jedoch, dass deutlich mehr Rechenzeit dafür benötigt wird. Eine erste mathematische Formulierung zur Berechnung des Interferenzfehlers beim gleichzeitigen Ableiten von Interferenz- und Target-Spezies wurde von *Rodgers und Connor* (2003, Gleichung 8) definiert. *Rodgers und Connor* (2003) erprobten das neue Konzept an der gegenwärtigen CO-Standardinversion und stellten fest, dass hierfür die Interferenzfehler um eine ganze Größenordnung kleiner sind als der Smoothingfehler. Im Gegensatz dazu zeigt die vorliegende Arbeit, dass die Interferenzfehler bei der Standardinversion von CO von der gleichen Größenordnung sind wie der Smoothingfehler und diesen sogar zeitweise übersteigen. Die Interferenzfehler in der Arbeit von *Rodgers und Connor* (2003) wurden unterschätzt, weil sie auf Grundlage einer niederauflösenden Schichtaufteilung (eine Schicht) berechnet sind (siehe Kapitel 7.1.2 *Rodgers und Connor* (2003)), die zur Ableitung der Interferenzspezies diente (Groschicht-Inversion). Die Fehlerrechnung von *Rodgers und Connor* (2003) ist nur gültig, wenn die Schichtaufteilung für die Interferenzspezies so fein gewählt wird, dass sie deren wahre atmosphärische Profilvariabilität darstellen kann

(Feinschicht-Inversion). Dieser Spezialfall wurde von den Arbeiten *Worden et al.* (2004) und *Bowman et al.* (2006) angewandt.

Im Folgenden werden unter dem Begriff Interferenzfehler alle Fehler der Target-Spezies verstanden, die durch das gleichzeitige Ableiten von beliebigen vektorartigen Größen verursacht werden. Diese Definition umfasst alle Interferenzspezies, aber z. B. auch ein Temperaturprofil, das gemeinsam mit der Target-Spezies bestimmt wird, weil es zur Messzeit nicht genau genug bekannt ist. In der vorliegenden Arbeit wird das Konzept des gleichzeitigen Ableitens von Interferenz- und Target-Spezies verfeinert.

- I) Es wird eine generelle Formulierung des Interferenzfehlerkonzepts entwickelt, die für alle möglichen algorithmischen Implementierungen (Feinschicht- und Grobschicht-Inversion der Interferenzspezies) eine korrekte Abschätzung ermöglicht.
- II) Es wird eine Strategie entwickelt, um Interferenzfehler systematisch zu eliminieren, sodass sie gegenüber dem Smoothingfehler zu vernachlässigen sind.

Zu I) Die direkte Anwendung von Gleichung 8 aus *Rodgers und Connor* (2003) auf einen Algorithmus, der eine Grobschicht-Inversion der Interferenzspezies umsetzt (z. B. VMR-Profilskalierung), führt zu einer deutlichen Unterschätzung des Interferenzfehlers. Diese Unterschätzung resultiert aus der Unfähigkeit der nieder-auflösenden Schichtaufteilung, die wahre feinstrukturierte Profilvariabilität von Interferenzspezies darzustellen. Auf Grund dessen wird in der vorliegenden Arbeit eine Generalisierung des Interferenzfehlerkonzepts vorgestellt, die nicht nur wie bisher die Quantifizierung des Fehlers für die Feinschicht-Inversion ermöglicht, sondern eine korrekte Abschätzung für jede Art von Schichtaufteilung ergibt. Dies ist möglich, indem zur Fehlerabschätzung eine beliebige Grobschicht-Inversion immer zuerst auf einer hochauflösenden Schichtaufteilung emuliert wird. Solch eine Emulation wird durch ein blockartiges Soft-Constraint realisiert (Tikhonov-Regularisierung). Die neue Generalisierung ermöglicht außerdem eine Fehlerabschätzung für den Fall, dass Interferenzspezies nicht bestimmt werden. Dies wird durch die Anwendung eines unendlich starken Soft-Constraints realisiert und ist deshalb einfacher durchführbar als die bereits erwähnte Methode über die Modellparameterfehler.

Zu II) Diese Arbeit zeigt erstmalig, dass Interferenzfehler signifikant das Ergebnis beeinflussen. Im Fall des gleichzeitigen Ableitens der Interferenzspezies mit der Target-Spezies können Interferenzfehler vergleichbar mit dem Smoothingfehler oder sogar größer werden. Ein neuer Ansatz zur Regularisierung der Interferenzspezies ermöglicht es, Interferenzfehler so stark zu reduzieren, dass sie gegenüber dem Smoothingfehler vernachlässigbar werden. Unter Verwendung dieses Konzepts wird gezeigt, dass die bisher kritische Feinabstimmung der Mikrowindow-Grenzen

nahezu keine Bedeutung mehr hat. Insbesondere führt eine Verbreiterung von Mikrowindows erstmalig sogar zur Reduktion des Gesamtfehlers (Kombination aus Interferenzfehler und Smoothingfehler).

Interferenzfehler unterscheiden sich zwar deutlich vom Smoothingfehler, stehen mit diesem jedoch in Beziehung. Zur Quantifizierung beider Fehler muss zum einen die Regularisierungsmatrix bekannt sein, welche bei der Inversion verwendet wird, und zum anderen eine Schätzung der atmosphärischen Profilvariabilität in Form einer Kovarianzmatrix erfolgen. Beim Smoothingfehler bezieht sich diese Kovarianzmatrix auf das Target-Profil, beim Interferenzfehler hingegen auf die Interferenzspezies. Auf Grund dieses Zusammenhangs wird in der vorliegenden Arbeit der Interferenzfehler relativ zum Smoothingfehler diskutiert.

Kapitel 3.2 beschreibt die generelle Formulierung zur Quantifizierung von Interferenzfehlern. Kapitel 3.2.2 illustriert die Quantifizierung von Interferenzfehlern anhand der Profilinversion von CO nach Optimal-Estimation-Theorie, die auf ein Test-Ensemble von FTIR-Spektren der Station Zugspitze angewendet wird. Kapitel 3.2.4 diskutiert die Faktoren, welche Interferenzfehler beeinflussen können und zeigt eine optimale Strategie, um diese zu eliminieren. Außerdem präsentiert dieses Kapitel eine Fallstudie für die Profilinversion von CO, welche den Einfluss unterschiedlicher Regularisierungen der Interferenzspezies auf den resultierenden Interferenzfehler zeigt (einschließlich der optimalen Strategie). Zusätzlich wird hierbei der Einfluss durch die Wahl unterschiedlicher Mikrowindow-Grenzen analysiert. Kapitel 3.5 gibt eine Zusammenfassung und diskutiert die Ergebnisse.

3.2 Interferenzfehleranalyse

Die Klasse der Interferenzfehler wird in diesem Kapitel hergeleitet und ergänzt die klassischen vier aus Gleichung 2.45. Die neue Fehlerklasse entsteht durch eine Generalisierung des Zustandsvektors. Dieser enthält jetzt nicht mehr nur das Target-Profil, sondern alle Größen, die gleichzeitig abgeleitet werden. Dadurch zerfällt der erste Term in Gleichung 2.45 in einen Smoothingfehler und weitere neue Terme, die im Folgenden als Interferenzfehler bezeichnet werden.

3.2.1 Generalisierung des Zustandsvektors

In der klassischen Fehlerrechnung nach *Rodgers* (2000) wurde unter dem Zustandsvektor \mathbf{x} nur das vertikale Konzentrationsprofil der zu bestimmenden Target-Spezies verstanden. Die Analyse von Interferenzeffekten ist mit dieser Definition nicht möglich. Hierzu muss der klassische Zustandsvektor zunächst erweitert werden. Dieser „generalisierte Zustandsvektor“ enthält zusätzlich zum Target-Profil auch alle ande-

ren Größen, die gleichzeitig mit der Target-Spezies abgeleitet werden. Gleichung 3.1 definiert dies mathematisch:

$$\mathbf{x} := \begin{pmatrix} \mathbf{t} \\ v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ s_1 \\ s_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_1 \\ \vdots \\ t_n \\ v_{11} \\ \vdots \\ v_{1n} \\ \vdots \\ v_{21} \\ \vdots \\ v_{2n} \\ \vdots \\ s_1 \\ s_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^l \quad (3.1)$$

Der neue generalisierte Zustandsvektor $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^l$ ist wie folgt aufgebaut.

- I) $\mathbf{t} \in \mathbb{R}^n$ ist das zu bestimmende Target-Profil.
- II) v_1, v_2, \dots sind alle vektorartigen Größen, die gleichzeitig mit dem Target-Profil \mathbf{t} abgeleitet werden.
- III) s_1, s_2, \dots sind alle skalarartigen Größen, die gleichzeitig mit dem Target-Profil \mathbf{t} abgeleitet werden.

Zu I) Der Vektor \mathbf{t} ist identisch mit dem bisherigen Zustandsvektor \mathbf{x} aus der klassischen Fehlerrechnung nach *Rodgers* (2000).

Zu II) Die Vektoren $v_i \in \mathbb{R}^n$ bezeichnen alle vertikalen Konzentrationsprofile der Interferenzspezies, die im gleichen Wellenzahlbereich wie die Target-Spezies absorbieren. Darunter fallen auch andere vektorartige Größen, die gleichzeitig mit dem Target-Profil abgeleitet werden, denn auch diese können Interferenzeffekte verursachen (z. B. die gleichzeitige Ableitung eines vertikalen Temperaturprofils zusammen mit dem Target-Profil). Eine notwendige Bedingung für die korrekte Quantifizierung von Interferenzfehlern ist, dass die Anzahl der Schichten n für die Interferenzprofile v_i groß genug gewählt wird, damit deren wahre Profilvariabilität durch die Vorwärtsrechnung korrekt modelliert werden kann (z. B. 66 äquidistante Schichten von 0 - 100 km für die Interferenzspezies H_2O und nicht, wie üblich, nur eine Schicht von 0 - 100 km).

Zu III) Die Skalare $s_i \in \mathbb{R}$ werden im Weiteren als „abgeleitete Skalare“ bezeichnet. Dies sind eigentlich Vorwärtsmodellparameter, die jedoch nicht genau genug bekannt sind und deshalb bestimmt werden müssen (z. B. eine Frequenzverschiebung zwischen dem gemessenen und modellierten Spektrum). Die Bezeichnung „abgeleitete Skalare“ wird eingeführt, weil in der Nomenklatur von *Rodgers* (1976) Vorwärtsmodellparameter als konstant definiert sind und somit nicht abgeleitet werden können.

3.2.2 Quantifizierung von Interferenzfehlern

Die Größe eines Interferenzfehlers ist stark davon abhängig, wie die entsprechende Interferenzspezies bestimmt wird. Um eine generelle Interferenzfehleranalyse zu ermöglichen, die für jeden Algorithmus angewendet werden kann, müssen 3 Fälle unterschieden werden.

- I. Fall: Es wird eine Interferenzfehleranalyse entwickelt, die nur anwendbar ist, wenn alle Interferenzspezies auf einer hochauflösenden Schichtaufteilung bestimmt werden (Feinschicht-Inversion). Dadurch kann deren wahre Profilvariabilität in die Fehlerrechnung abgebildet werden. In der Praxis ist diese Bedingung jedoch nur selten erfüllt.
- II. Fall: Es wird eine Interferenzfehleranalyse entwickelt, die anwendbar ist, wenn die Interferenzspezies auf einer niederauflösenden Schichtaufteilung bestimmt werden, welches deren wahre Profilvariabilitäten nicht reproduzieren kann (Grobschicht-Inversion). Eine direkte Anwendung der Methode aus Fall I würde hierbei zu einer Unterschätzung des Interferenzfehlers führen. Vor der eigentlichen Fehlerrechnung muss deshalb immer zuerst die Grobschicht-Inversion durch eine Feinschicht-Inversion emuliert werden.
- III. Fall: Es wird beschrieben, wie man den Interferenzfehler sogar berechnen kann, wenn die dazugehörigen Interferenzspezies nicht abgeleitet werden. Für diesen Fall gibt es zwei unterschiedliche Verfahrensweisen, um den Fehler zu quantifizieren.

Fall I: Feinschicht-Inversion der Interferenzspezies

Nach der klassischen Fehlerrechnung ergibt sich der Zusammenhang zwischen dem wahren Zustandsvektor \mathbf{x} und dem abgeleiteten $\hat{\mathbf{x}}$ durch folgende Gleichung:

$$\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}_a = \mathbf{A}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_a) + \boldsymbol{\epsilon}_x \quad (3.2)$$

Hierbei ist \mathbf{x}_a der Apriori-Zustandsvektor und \mathbf{A} die Averaging-Kernel-Matrix. Der Vektor $\boldsymbol{\epsilon}_x$ fasst die Mess-, Vorwärtsmodell- und Modellparameterfehler zusammen.

Das Einsetzen des generalisierten Zustandsvektors aus Gleichung 3.1 in die obige klassische Gleichung 3.2 impliziert eine generalisierte Averaging-Kernel-Matrix \mathbf{A} . Diese enthält zusätzliche Zeilen und Spalten, welche die Interferenzen zwischen dem Target-Profil und allen anderen gleichzeitig abgeleiteten Parametern beschreiben:

$$\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}_a = \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{t}} - \mathbf{t}_a \\ \hat{\mathbf{v}}_1 - \mathbf{v}_{1a} \\ \hat{\mathbf{v}}_2 - \mathbf{v}_{2a} \\ \vdots \\ \hat{s}_1 - s_{1a} \\ \hat{s}_2 - s_{2a} \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{A}_{tt} & \mathbf{A}_{tv1} & \mathbf{A}_{tv2} & \dots & \mathbf{a}_{ts1}^T & \mathbf{a}_{ts2}^T & \dots \\ \mathbf{A}_{v1t} & \mathbf{A}_{v1v1} & \mathbf{A}_{v1v2} & \dots & \mathbf{a}_{v1s1}^T & \mathbf{a}_{v1s2}^T & \ddots \\ \mathbf{A}_{v2t} & \mathbf{A}_{v2v1} & \mathbf{A}_{v2v2} & \dots & \mathbf{a}_{v2s1}^T & \mathbf{a}_{v2s2}^T & \ddots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \mathbf{a}_{s1t} & \mathbf{a}_{s1v1} & \mathbf{a}_{s1v2} & \dots & \mathbf{a}_{s1s1} & \mathbf{a}_{s1s2} & \ddots \\ \mathbf{a}_{s2t} & \mathbf{a}_{s2v1} & \mathbf{a}_{s2v2} & \dots & \mathbf{a}_{s2s1} & \mathbf{a}_{s2s2} & \ddots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \mathbf{t} - \mathbf{t}_a \\ \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_{1a} \\ \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_{2a} \\ \vdots \\ s_1 - s_{1a} \\ s_2 - s_{2a} \\ \vdots \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \boldsymbol{\epsilon}_t \\ \boldsymbol{\epsilon}_{v1} \\ \boldsymbol{\epsilon}_{v2} \\ \vdots \\ \boldsymbol{\epsilon}_{s1} \\ \boldsymbol{\epsilon}_{s2} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

Die Gleichung 3.3 kann umgestellt werden und ergibt die folgende Relation zwischen $\hat{\mathbf{t}}$, \mathbf{t}_a , \mathbf{v}_i und $\mathbf{v}_{i\alpha}$:

$$\hat{\mathbf{t}} - \mathbf{t}_a = \mathbf{A}_{tt}(\mathbf{t} - \mathbf{t}_a) + \mathbf{A}_{tv1}(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_{1\alpha}) + \mathbf{A}_{tv2}(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_{2\alpha}) + \dots + \boldsymbol{\epsilon}_t \quad (3.4)$$

Durch Sortieren der einzelnen Terme wird die Gleichung in eine Form gebracht, die den Vergleich mit der klassischen Fehlerrechnung ermöglicht. Daraus ergibt sich, dass die Generalisierung des Zustandsvektors \mathbf{x} in Gleichung 3.1 eine neue Fehlerklasse erzeugt hat (Interferenzfehler), die bisher durch keinen der vier klassischen Fehlerterme in *Rodgers* (2000) erfasst wurde:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{t}} - \mathbf{t}_a &= (\mathbf{A}_{tt} - \mathbf{I})(\mathbf{t} - \mathbf{t}_a) && \dots \text{Smoothingfehler} \\ &+ \mathbf{A}_{tv1}(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_{1\alpha}) + \mathbf{A}_{tv2}(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_{2\alpha}) \dots && \dots \text{Interferenzfehler} \\ &+ \dots \\ &+ \boldsymbol{\epsilon}_t \end{aligned} \quad (3.5)$$

Die Bedeutung der einzelnen Terme in der obigen Gleichung kann wie folgt erläutert werden:

- I) Der Term $(\mathbf{A}_{tt} - \mathbf{I})(\mathbf{t} - \mathbf{t}_a)$ ist der Smoothingfehler aus der klassischen Fehlerrechnung. Dieser erfasst den Fehler, der durch die begrenzte vertikale Auflösung des Messsystems verursacht wird (FTIR-Spektrometer + Inversionsverfahren). Hierbei beschreibt die Averaging-Kernel-Matrix \mathbf{A}_{tt} , wie das wahre Target-Profil \mathbf{t} durch das Messsystem geglättet wird und somit als $\hat{\mathbf{t}}$ bestimmt wird. Für ein ideales Sondierungssystem mit unendlich feiner Auflösung würde $\mathbf{A}_{tt} = \mathbf{I}$ gelten und somit kein Smoothingfehler auftreten.
- II) Die Terme $\mathbf{A}_{tvi}(\mathbf{v}_{vi} - \mathbf{v}_{ia})$ werden im Weiteren als Interferenzfehler und die entsprechenden Matrizen \mathbf{A}_{tvi} als Interferenz-Kernel-Matrizen bezeichnet. Hierbei zeigt \mathbf{A}_{tvi} , inwieweit das Messsystem die Variabilität der Interferenzspezies \mathbf{v}_i fälschlicherweise als Variabilität der Target-Spezies \mathbf{t} interpretiert. In Analogie zu der Bezeichnung Averaging-Kernels aus *Rodgers* (1990, 2000) werden die Zeilen von \mathbf{A}_{tvi} als Interferenz-Kernels bezeichnet. Beispielsweise beschreibt die k -te Zeile von \mathbf{A}_{tvi} , wie stark das abgeleitete Target-Profil $\hat{\mathbf{t}}$ in der k -ten Schicht durch die wahre Profilvariabilität von \mathbf{v}_i verfälscht wird. Für ein ideales Sondierungssystem, das die Variabilität von \mathbf{t} und \mathbf{v}_i fehlerfrei trennen kann, wäre $\mathbf{A}_{tvi} = 0$.

In der klassischen Fehlerrechnung wird die Statistik des Smoothingfehlers durch die Smoothingfehler-Kovarianzmatrix beschrieben:

$$\mathbf{S}_{tt} = (\mathbf{A}_{tt} - \mathbf{I})\mathbf{S}_t(\mathbf{A}_{tt} - \mathbf{I})^T \quad (3.6)$$

Dabei ist \mathbf{S}_t die beste Schätzung der wahren atmosphärischen Profilvariabilität des Target-Profiles \mathbf{t} in Form einer Kovarianzmatrix.

In Analogie wird die Statistik der Interferenzfehler durch Interferenzfehler-Kovarianzmatrizen beschrieben:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{tv1} &= \mathbf{A}_{tv1}\mathbf{S}_{v1}\mathbf{A}_{tv1}^T \\ \mathbf{S}_{tv2} &= \mathbf{A}_{tv2}\mathbf{S}_{v2}\mathbf{A}_{tv2}^T \\ &\vdots \end{aligned} \quad (3.7)$$

Diesmal bezeichnen $\mathbf{S}_{v1}, \mathbf{S}_{v2}, \dots$ jedoch die besten Schätzungen der wahren atmosphärischen Profilvariabilität der Interferenzspezies $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots$ in Form von Kovarianzmatrizen.

Auch wenn im Folgenden nur direkte Interferenzeffekte zwischen dem Target-Profil \mathbf{t} und den Interferenzspezies \mathbf{v}_i betrachtet werden, so ist der vorgestellte Formalismus von genereller Natur. Beispielsweise können damit auch Interferenzeffekte zwischen dem Target-Profil \mathbf{t} und den abgeleiteten Skalaren s_i untersucht

und sogar Interferenzeffekte zwischen verschiedenen Interferenzspezies ν_i und ν_j quantifiziert werden (siehe die restlichen Terme in Gleichung 3.3).

Die vorgestellte Methode zur Interferenzfehleranalyse ist nur anwendbar, wenn die Interferenzspezies ν_i auf einer hochauflösenden Schichtaufteilung definiert werden. Erst dadurch ist es möglich, die feinstrukturierte Profilvariabilität der Interferenzspezies in der Fehleranalyse zu berücksichtigen. Die benötigte Schnittstelle ist hierbei die Profil-Kovarianzmatrix \mathbf{S}_{ν_i} (siehe Gleichung 3.7). Fall II zeigt, wie Interferenzfehler abgeschätzt werden können, wenn die Interferenzspezies auf einer niederauflösenden Schichtaufteilung bestimmt werden.

Fall II: Grobschicht-Inversion der Interferenzspezies

Auf Grund der beschränkten Rechenleistung werden Interferenzspezies gewöhnlicherweise auf einer niederauflösenden Schichtaufteilung abgeleitet. Im Fall einer solchen Grobschicht-Inversion der Interferenzspezies gibt es jedoch keine Schnittstelle, um die wahre feinstrukturierte Profilvariabilität der Interferenzspezies in die Interferenzfehleranalyse einzufügen. Die direkte Anwendung der Gleichungen 2.40, 3.3 und 3.7 auf eine Grobschicht-Inversion führt zu fehlerhaften Ergebnissen, d. h. eine signifikante Unterschätzung der Interferenzfehler. Um für diesen Fall eine korrekte Fehleranalyse zu ermöglichen, muss eine Grobschicht-Inversion immer zuerst durch eine Feinschicht-Inversion emuliert werden. Auf dies darf im Nachhinein die Methode des letzten Falls angewendet werden.

Beispielsweise hat es sich in der bodengebundenen FTIR-Spektrometrie etabliert, Interferenzspezies durch VMR-Profilskalierung zu bestimmen. Dabei wird für jede Interferenzspezies ein Skalierfaktor des entsprechenden Apriori-Profiles bestimmt (Grobschicht-Inversion mit nur einer Schicht). Diese Skalierfaktoren unterliegen jedoch keiner Regularisierung und können damit vollkommen frei aus dem Spektrum abgeleitet werden. Ein solches Inversionsverfahren kann wie folgt durch eine Feinschicht-Inversion mit n Schichten emuliert werden. Dazu wird eine Tikhonov-Regularisierungsmatrix erster Ordnung verwendet (siehe Gleichung 2.44) und eine sehr hohe Regularisierungsstärke gewählt ($\alpha \rightarrow \infty$):

$$\mathbf{R}_{\text{Ein Block}} = \alpha \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 2 & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & 2 & -1 \\ 0 & \dots & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{n \times n} \quad (3.8)$$

Diese Regularisierung bewirkt, dass jede Verformung des VMR-Profiles einer Interferenzspezies auf den n -Schichten verboten wird, aber das Skalieren ohne jede Regularisierung erfolgt (entspricht VMR-Profilskalierung mit einer Schicht).

Analog kann jede beliebige niederauflösende Schichtaufteilung (Unterteilung des vertikalen Profils in 2, 3 ... Schichten) auf einer hochauflösenden Schichtaufteilung emuliert werden. Hierzu wird die folgende Block-Tikhonov-Regularisierung für die Interferenzspezies verwendet und wieder $\alpha \rightarrow \infty$ gewählt:

$$\mathbf{R}_{\text{Multi Block}} = \alpha \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 2 & \ddots & \ddots & \vdots & & & \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & & 2 & -1 & & \\ 0 & \dots & 0 & -1 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ \hline 0 & \dots & 0 & 1 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ & & & -1 & 2 & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ & & & \vdots & \ddots & \ddots & 2 & -1 \\ 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & -1 & 1 \\ \hline & & & & & & & \ddots \\ & & & & & & & \ddots \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{n \times n} \quad (3.9)$$

Jeder dieser Tikhonov-Blöcke in Gleichung 3.9 emuliert eine Schicht der niederauflösenden Schichtaufteilung. Zur Vereinfachung wird vorausgesetzt, dass die Grenzen der niederauflösenden ebenfalls in der hochauflösenden Schichtaufteilung repräsentiert sind.

Fall III: Interferenzspezies werden nicht abgeleitet

Die Fernsondierung im Infrarotbereich durch Satelliten stellt deutlich höhere Anforderungen an die Rechenleistung (globaler Datensatz) als die bodengebundene FTIR-Spektrometrie (lokaler Datensatz). Deshalb werden bei der Fernsondierung mit Satelliten häufig Interferenzspezies nicht mitbestimmt, obwohl sie deutliche, spektrale Signaturen in den verwendeten Mikrowindows zeigen. Nur in diesem Spezialfall, bei dem Interferenzspezies nicht abgeleitet werden, kann der entsprechende Interferenzfehler als Modellparameterfehler interpretiert werden und ist somit auch durch die klassische Fehlerrechnung (Rodgers, 2000) erfassbar.

In der Praxis ist es jedoch schwierig, auf diese Weise Interferenzfehler zu quantifizieren. Hierzu muss immer die Kovarianzmatrix der Interferenzspezies durch die Jacobi-Matrix \mathbf{K}_b (siehe Gleichung 2.38) vom Zustandsraum in den Spektralraum transferiert werden. Dies bewirkt, dass die wahre Profilvariabilität der Interferenz-

spezies als Variabilität des Spektrums dargestellt wird. Diese spektrale Variabilität wird dann in den Zustandsraum zurücktransferiert, um die Auswirkungen auf das Target-Profil zu analysieren (siehe *Dudhia et al. (2002)*; *Echle et al. (2000)* und *von Clarmann und Echle (1998)*). Da die Vorwärtsmodellparameter die einzige Schnittstelle für die Profilvariabilität der Interferenzspezies darstellen, ist dieser Umweg über das Spektrum zwingend notwendig.

In dieser Arbeit wird ein alternatives Verfahren zur Quantifizierung von Interferenzfehlern für den Fall der nicht mitbestimmten Interferenzspezies vorgestellt. Dabei wird der Umweg über das Spektrum vermieden und die Interferenzfehler direkt im Zustandsraum analysiert. Die folgende Konstant-Regularisierung emuliert auf einer hochauflösenden Schichtaufteilung, ein Inversionsverfahren, bei der Interferenzspezies nicht abgeleitet werden:

$$\mathbf{R}_{\text{konstant}} = \alpha \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 1 \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{n \times n} \quad (3.10)$$

Hierbei wird $\alpha \rightarrow \infty$ gewählt. Diese Regularisierung bewirkt zum einen, dass die Profile der Interferenzspezies unverändert bleiben, und zum anderen, dass deren hochaufgelöste Profileinträge im Zustandsvektor erhalten bleiben und somit die korrekte Anwendung der Gleichungen 2.40, 3.3 und 3.7 möglich ist.

Dieser Ansatz eignet sich hervorragend für einen Schnelltest, um den Effekt von abgeleiteten versus nicht abgeleiteten Interferenzspezies abzuwägen. Durch den Austausch der Regularisierungsmatrix einer Interferenzspezies kann zwischen den beiden Fällen umgeschaltet werden.

3.2.3 Nichtlinearität von Smoothing- und Interferenzfehlern

Bis heute wurden Fehleranalysen immer nur um einen einzigen Linearisierungspunkt $(\mathbf{x}_0, \mathbf{b}_0)$ des Vorwärtsmodells durchgeführt:

$$\begin{aligned} \mathbf{y} &= F(\mathbf{x}_0, \mathbf{b}_0) + \left. \frac{\partial F}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}_0, \mathbf{b}_0} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \boldsymbol{\epsilon}_y \\ &= F(\mathbf{x}_0, \mathbf{b}_0) + \mathbf{K}|_{\mathbf{x}_0, \mathbf{b}_0} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \boldsymbol{\epsilon}_y \end{aligned} \quad (3.11)$$

Diese Fehlerrechnung sollte repräsentativ für ein ganzes Ensemble möglicher Werte für \mathbf{x}_i und \mathbf{b}_i sein. Das ist jedoch eine unrealistische Annahme, denn das Vorwärtsmodell ist hierfür nicht linear genug. Eine vollständige Zeitserie, die ca. zehn Jahre kontinuierliche Messungen umfasst, kann nicht nur mit einem typischen Smoothing-

fehler und einem typischen Interferenzfehler (pro Interferenzspezies) charakterisiert werden.

Eine sinnvollere Fehlercharakterisierung ist durch einen statistischen Ansatz möglich. Hierbei wird für $i = 1 \dots n$ unterschiedliche Linearisierungspunkte (\hat{x}_i, b_i) eine separate Fehlerrechnung durchgeführt (n ist die Anzahl der Spektren der Zeitserie). Dabei bezeichnet \hat{x}_i den abgeleiteten Zustand und b_i die Vorwärtsmodellparameter, die für die jeweilige Profildableitung verwendet werden.

Dieser stochastische Ansatz ermöglicht es erstmalig, die Zustandsabhängigkeit der Smoothing- und Interferenzfehler zu analysieren. Beispiele hierfür sind die Zustandsabhängigkeiten der Fehler vom atmosphärischem Wasserdampf (entweder als Interferenz- oder Target-Profil), oder vom solaren Zenitwinkel (SZA) im Fall der solaren Absorptions-Spektrometrie und der Tangentenhöhe bei Satelliten-Limb-Sondierungssystemen.

3.2.4 Eliminierung von Interferenzfehlern

In diesem Kapitel wird eine Methode vorgestellt, um Interferenzfehler nahezu vollständig zu eliminieren. Dies wird durch eine systematische Optimierung der Regularisierung für die Interferenzspezies ermöglicht. Da die Regularisierung den Smoothingfehler ebenfalls beeinflusst, wird dieser parallel zum Interferenzfehler diskutiert. Das vorgestellte Konzept wird anhand eines realen Sondierungssystems in Kapitel 3.4 erprobt.

Auswirkung der Regularisierung von Interferenzspezies

Die Regularisierung einer Interferenzspezies beeinflusst den entsprechenden Interferenzfehler, hat jedoch gleichzeitig einen starken Einfluss auf den Smoothingfehler der Target-Spezies. Wird beispielsweise die Regularisierungsstärke bei der Inversion der Interferenzspezies reduziert, dann sinkt der Interferenzfehler und steigt der Smoothingfehler. Werden die Interferenzspezies sogar ohne jede Regularisierung auf einer hochauflösenden Schichtaufteilung bestimmt, dann gilt Folgendes.

- I) Interferenzfehler werden vollständig eliminiert. Ein solches Inversionsverfahren ergibt einen spektralen Fit ohne jegliche Residuen durch Interferenzspezies, weil die Interferenzprofile zum Ausgleich beliebige unphysikalische Formen annehmen können.
- II) Der Smoothingfehler des Target-Profils steigt im Vergleich zu beliebig regularisierten Interferenzspezies an. Die Erweiterung des Lösungsraums der Interferenzspezies um unphysikalische Profile ist vergleichbar mit einer spektralen Entwicklung um die Absorptionssignatur der Interferenzspezies. Diese Entwicklung wirkt somit aber auch in Regionen, wo sich die Interferenzspezies mit der Target-Spezies überschneiden. Dadurch wird der Informationsgehalt

über die Target-Spezies reduziert und somit ein Anstieg des Smoothingfehlers verursacht.

Die folgende Größenhierarchie der Interferenzfehler gilt unter Verwendung gängiger Regularisierungen der Interferenzspezies: Interferenzfehler für den Fall, dass Interferenzspezies nicht abgeleitet werden > Interferenzfehler bei VMR-Profilskalierung von Interferenzspezies > Interferenzfehler bei Feinschicht-Inversion mit beliebiger Regularisierung der Interferenzspezies > Interferenzfehler, wenn Interferenzspezies überhaupt nicht regularisiert werden.

Für den Smoothingfehler gilt die umgekehrte Hierarchie: Smoothingfehler, wenn Interferenzspezies nicht abgeleitet werden < Smoothingfehler, wenn Interferenzspezies durch VMR-Profilskalierung abgeleitet werden < Smoothingfehler bei Feinschicht-Inversion mit beliebiger Regularisierung der Interferenzspezies < Smoothingfehler, wenn Interferenzspezies überhaupt nicht regularisiert werden.

Optimale Regularisierung von Interferenzspezies

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass Interferenzfehler durch geschickte Wahl der Regularisierung für Interferenzspezies reduziert werden können. Dabei steigt jedoch immer der Smoothingfehler der Target-Spezies an. Diese gegensätzliche Abhängigkeit der beiden Fehler von der gewählten Regularisierungsstärke der Interferenzspezies ermöglicht es, ein Minimum des kombinierten Fehlers (Smoothing- und Interferenzfehler) zu finden.

Für diese Minimierung werden skalare Repräsentanten für die Fehler-Kovarianzen \mathbf{S}_{tt} und $\mathbf{S}_{tv1}, \mathbf{S}_{tv2}, \dots$ benötigt. Dies kann auf unterschiedliche Weise erfolgen, je nachdem welche Zielsetzung die Fehlerminimierung verfolgt. In dieser Studie werden sogenannte mittlere Fehler verwendet (siehe *Rodgers und Connor*, 2003):

$$\begin{aligned}\bar{\sigma}_{tt} &:= \sqrt{\sum_{i=1}^n (\mathbf{S}_{tt})_{ii} / n} && \dots \text{mittlerer Smoothingfehler} \\ \bar{\sigma}_{tv1} &:= \sqrt{\sum_{i=1}^n (\mathbf{S}_{tv1})_{ii} / n} && \dots \text{mittlerer Interferenzfehler von } v_1 \\ &&& \vdots\end{aligned}\tag{3.12}$$

Im Folgenden wird für die Interferenzspezies eine Tikhonov-Regularisierung erster Ordnung verwendet. Dies begründet sich auf der einfach variierbaren Regularisierungsstärke, die durch einen skalaren Parameter α angepasst werden kann (siehe Gleichung 2.43). Für die Interferenzspezies v_i kann der optimale Wert für

die Regularisierungsstärke α_{vi} durch die Minimierung des kombinierten Fehlers gefunden werden:

$$\bar{\sigma}_{\text{comb}}(\alpha_{vi}) = \sqrt{\bar{\sigma}_{it}^2(\alpha_{vi}) + \bar{\sigma}_{tvi}^2(\alpha_{vi})} \quad (3.13)$$

Diese Minimierung muss für jede Interferenzspezies $i = 1 \dots n$ separat durchgeführt werden. In Kapitel 3.4.2 wird dieses Konzept mit einem realen Sondierungssystem erprobt.

Die abgeleiteten Profile der Interferenzspezies sind hierbei nicht von Interesse, da sie für die Wahl von kleinen α -Werten gewöhnlicherweise oszillieren. Diese Oszillationen entstehen, weil der Einfluss von Modellparameterfehlern, Vorwärtsmodellfehlern und Rauschfehlern auf die Inversion der Interferenzspezies verstärkt wirkt. Die Ableitung des Target-Profiles ist davon jedoch nicht betroffen, weil die Fehler nur auf die Inversion der Interferenzspezies verstärkt wirken. Im Weiteren wird betrachtet, wie sich die optimierte Regularisierung der Interferenzspezies auf Vorwärtsmodellfehler, Modellparameterfehler und Rauschfehler auswirkt. Die Anwendung dieser führt nur zur Reduktion und nicht zur Verstärkung der genannten Fehlerklassen. Dies kann aus den Ergebnissen von *Steck* (2002, Abbildung 4) geschlossen werden. In der Arbeit von *Steck* (2002) wurde gezeigt, dass bei der Wahl einer höheren/geringeren Regularisierungsstärke der Target-Spezies stets auch der Smoothingfehler zu höheren/geringeren Werten verschoben wird. Dabei werden aber die Modellparameterfehler und Rauschfehler zu geringeren/höheren Werten verschoben. Folglich gilt, dass mit einer höheren/geringeren Regularisierungsstärke für Interferenzspezies der Smoothingfehler zu geringeren/höheren Werten verschoben wird und somit die Modellparameterfehler und Rauschfehler geringere/höhere Werte annehmen.

Einfluss der Mikrowindow-Wahl

Eine wichtige Frage ist, wie sich die Verbreiterung von Mikrowindows auf die Smoothing- und Interferenzfehler auswirkt. Die Antwort ist nicht trivial, sondern hängt wieder von der gewählten Regularisierung der Interferenzspezies ab:

- I) Werden Interferenzspezies nicht bestimmt, führt die Verbreiterung von Mikrowindows zu einem Anstieg der Interferenzfehler. Dies wird durch weitere Absorptionssignaturen der Interferenzspezies bewirkt, welche in die Profilableitung mit einbezogen werden. Gleichzeitig steigt aber auch der Informationsgehalt über die Target-Spezies an, was folglich den Smoothingfehler leicht reduziert. Der Gesamteffekt ist durch den Interferenzfehler dominiert und bewirkt somit den Anstieg des kombinierten Fehlers aus Interferenz- und Smoothingfehler.
- II) Unter Verwendung der vorgeschlagenen optimierten Regularisierung für die Interferenzspezies wird die Verbreiterung von Mikrowindows unkritisch. Für

einen gegebenen Satz von Mikrowindows werden die Interferenzfehler systematisch eliminiert, sodass sie gegenüber dem Smoothingfehler vernachlässigbar klein werden. In diesem Fall wird der kombinierte Fehler (Smoothing- und Interferenzfehler) bei der Verbreiterung der Mikrowindows reduziert und nicht mehr erhöht wie in I).

Werden Interferenzspezies auf Grund von Beschränkungen der Rechenleistung nicht bestimmt (z. B. Fernsondierung durch Satelliten), muss der Interferenzeffekt durch geschickte Feinabstimmung der Mikrowindow-Grenzen reduziert werden. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass die Absorptionssignatur der Target-Spezies erhalten bleibt, der Einfluss der Interferenzspezies aber minimiert wird (*Dudhia et al.*, 2002; *Echle et al.*, 2000; von *Clarmann und Echle*, 1998).

Unter Verwendung der optimierten Regularisierung für Interferenzspezies ist die Feinabstimmung der Mikrowindows nicht mehr kritisch. Dieser Befund wird durch eine Sensitivitätsstudie an einem realen Sondierungssystem in Kapitel 3.4.3 bewiesen. Eine Erweiterung der Mikrowindows führt hierbei in erster Linie zur Erhöhung des Informationsgehalts über die Target-Spezies. Gegebenenfalls muss nach der Erweiterung der Mikrowindows die Regularisierungsstärke für die Interferenzspezies erneut bestimmt werden. Das endgültige Resultat ist aber, dass der Gesamtfehler auf Kosten der Rechenzeit leicht reduziert wird.

3.3 Standardinversion von CO

Dieses Kapitel zeigt eine praktische Anwendung der vorgestellten Interferenzfehleranalyse. Smoothing- und Interferenzfehler werden für die gegenwärtige Standardinversion von CO der bodengebundenen FTIR-Spektrometrie exemplarisch bestimmt. Ein direkter Vergleich mit der Arbeit von *Rodgers und Connor* (2003) ergibt, dass die Stärke der Interferenzfehler für die Standardinversion von CO bisher um eine ganze Größenordnung unterschätzt wurde. Es wird erstmalig gezeigt, dass Interferenzfehler sogar den Smoothingfehler übersteigen können und damit signifikant das Ergebnis der Inversion verfälschen.

3.3.1 Historische Entwicklung

Die gegenwärtige Standardinversion von CO wurde in einer langjährigen Folge von Veröffentlichungen entwickelt (*Pougatchev und Rinsland*, 1995; *Rinsland et al.*, 1998, 2000, 2002; *Zhao et al.*, 1997). Zur Ableitung von CO-Profilen aus der solaren bodengebundenen FTIR-Spektrometrie wurden die Linien P10, P7 und R3 der (1-0)-Bande in Kombination mit einem Optimal-Estimation-Ansatz verwendet. Die Arbeit von *Rodgers und Connor* (2003) hat eine detaillierte Fehleranalyse für die Standardinversion von CO durchgeführt, die auf der klassischen Fehleranalyse nach *Rodgers* (1990, 2000) basierte. Eine Vielzahl weiterer Studien zeigte praktische

Anwendungsmöglichkeiten für die Standardinversion von CO. Zum einen wurde der Einfluss von Großflächenbränden auf die globale CO-Verteilung untersucht (Jones *et al.*, 2001; Paton-Walsh *et al.*, 2005; Velazco *et al.*, 2005; Yurganov *et al.*, 2004, 2005), und zum anderen Satellitenmessungen validiert (Pougatchev *et al.*, 1998; Rodgers und Connor, 2003; Sussmann und Buchwitz, 2005).

3.3.2 FTIR-Messungen auf der Zugspitze

Die primäre NDACC-Station Zugspitze (47.42° N, 10.98° E, 2964 m ü. NN) betreibt seit 1995 ein solares FTIR-Spektrometer von Bruker (IFS120HR¹) (Sussmann und Schäfer, 1997). Dieses operiert seitdem ganzjährig mit durchschnittlich 120 Messungen pro Jahr (Sussmann und Buchwitz, 2005; Sussmann *et al.*, 2005a,b).

Ein Test-Ensemble von FTIR-Spektren

Für die folgenden Sensitivitätsstudien wird aus den Messungen der Station Zugspitze ein Test-Ensemble von 156 Spektren zufällig aus der vollständigen Zeitserie gewählt. Diese Spektren sind durch die Mittelung von 6 Scans mit der OPD von 250 cm⁻¹ berechnet, benötigen eine durchschnittliche Messdauer von 14 min und besitzen im Mittel ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis von 377:1.

Vorwärtsrechnung und Kontributionsplot

Abbildung 3.1 zeigt die Vorwärtsrechnung (simulierte Absorption) in den drei Mikrowindows nach Rinsland *et al.* (2000) (2057.78 - 2057.91 cm⁻¹, 2069.61 - 2069.71 cm⁻¹ und 2157.30 - 2159.15 cm⁻¹), welche bei der Standardinversion von CO verwendet werden. Die Simulation basiert auf einem SZA und einem CO-Profil, welche repräsentativ für das gewählte Test-Ensemble sind (berechnet durch Mittelung der $i = 1 \dots 156$ abgeleiteten Zustände \hat{x}_i des Test-Ensembles). Als Linienparameterdatenbank dient HITRAN2004² (Rothman *et al.*, 2005). Druck- und Temperaturprofile entstammen täglichen Radiosondenaufstiegen, die in München (80 km nordöstlich von Garmisch) um 12:00 Uhr gestartet wurden.

Die Abbildung 3.1 zeigt die spektrale Signatur von allen Spezies separiert, die in den drei Mikrowindows absorbieren (siehe die farbigen Linien). Deshalb wird diese Darstellung als Kontributionsplot bezeichnet und verdeutlicht, dass vier Interferenzspezies in diesen Mikrowindows vertreten sind, d. h. O₃, H₂O, N₂O und CO₂.

¹IFS120 Series High Resolution FTIR Spectrometer

²High-Temperature Spectroscopic Absorption Parameters Version 2004

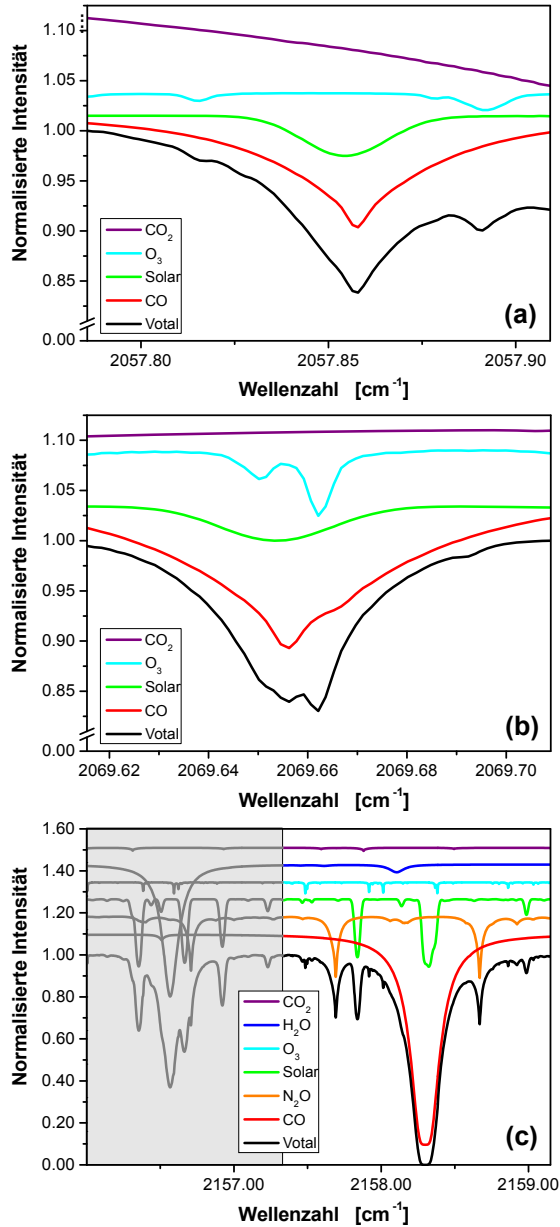


Abbildung 3.1: Vorwärtsrechnung der Absorptionen in den drei Mikrowindows der CO-Standardinversion (a-c). Die Absorption jeder Spezies ist separat dargestellt. Der graue Bereich in Mikrowindow (c) wird bei der CO-Standardinversion nicht verwendet, sondern dient einer Sensitivitätsstudie mit verbreiterten Mikrowindows in Kapitel 3.4.3.

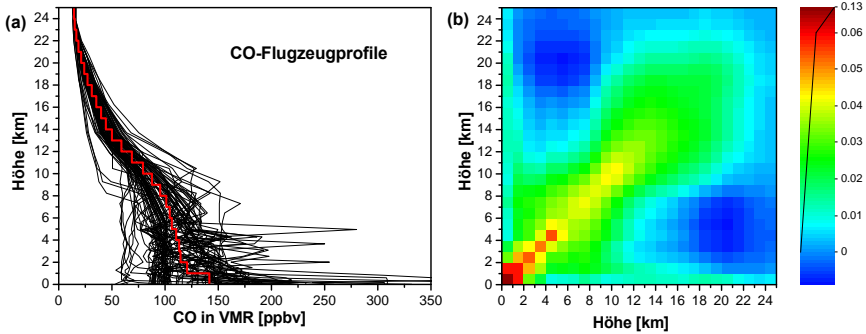


Abbildung 3.2: Klimatologisches Ensemble von CO-Flugzeugprofilen, verwendet, um das Apriori-Profil (a) und die -Kovarianzmatrix von CO (b) zu konstruieren. Die Größe des Zustandsvektors sind Skalierfaktoren, die sich auf das VMR-Apriori-Profil beziehen, welches auf einer 1 km-Schichtaufteilung definiert ist.

3.3.3 Konfiguration des Inversionsverfahrens

Vorherige Studien verwendeten bei der Inversion von CO empirische Regularisierungsmatrizen, die lediglich aus diagonalen Einträgen bestanden. *Rinsland et al.* (2000) variierten beispielsweise die SD^3 der einzelnen Schichten langsam von 40 % (unterhalb von 30 km) bis zu 20 % (oberhalb von 40 km). Im Gegensatz dazu verwendeten *Rodgers und Connor* (2003) für alle Schichten eine höhenkonstante SD von 100 %. Durch diese Ansätze wurde versucht, die Inversion mit möglichst wenig Einfluss durch die Apriori-Information zu stabilisieren.

Das neue Inversionsverfahren von CO der vorliegenden Arbeit verfolgt einen vollkommen anderen Ansatz, indem eine Profildableitung strikt nach der Optimal-Estimation-Theorie umgesetzt wird. Zur Regularisierung verwendet dieses eine vollständige Apriori-Kovarianzmatrix $S_t = S_{CO}$ mit $n \times n$ Einträgen, die zusammen mit dem Apriori-Profil t_a aus einem Ensemble von global verteilten Flugzeugmessungen konstruiert wird. Die Apriori-Information von CO wird nur aus der Teilmenge der Flugzeugprofile berechnet, die in dem Breitengradband von $47^\circ \pm 16^\circ$ N gemessen wurden und somit repräsentativ für mittlere Breiten sind. Das globale Ensemble von Flugzeugprofilen wurde bereits für die MOPITT⁴-Auswertung verwendet (*Deeter et al.*, 2003). Die einzelnen Flugzeugprofile sind oberhalb der maximalen Flughöhe durch Modellrechnungen erweitert.

Apriori-Profil und -Kovarianzmatrix von CO für mittlere Breiten

Abbildung 3.2a zeigt die selektierten Flugzeugprofile (schwarz) und das daraus abgeleitete Mittelwertprofil (rot), welches im Weiteren als Apriori-Profil t_a verwendet wird. Abbildung 3.2b präsentiert die Apriori-Kovarianzmatrix von CO, die sich aus den selektierten Flugzeugprofilen ergibt. Das Inversionsverfahren wird mit dem SFIT2-Algorithmus Version 3.9 durchgeführt und eine äquidistante Schichtaufteilung mit 1 km dicken Schichten für die Target-Spezies verwendet.

Messfehler-Kovarianzmatrix S_ϵ und spektrale Entwichtung

CO-Profile des Test-Ensembles

Die Messfehler-Kovarianzmatrix S_ϵ wird als diagonal angenommen. Als Unsicherheit für den gesamten spektralen Bereich wird das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Test-Ensembles von 377:1 verwendet. Es wurde ein signifikantes Problem im Vorwärtsmodell des SFIT2-Algorithmus Version 3.9 identifiziert, das sich bei Analyse der spektralen Residuen des endgültigen Fits ergab. Abbildung 3.1 zeigt, dass diese Residuen zwischen $2157.77 - 2157.92 \text{ cm}^{-1}$ durch eine unzureichend, modellierte solare CO-Linie im Vorwärtsmodell verursacht werden. Um zu verhindern, dass die fehlerhafte Vorwärtsmodellierung zu Artefakten im abgeleiteten Target-Profil führt, wird dieser Bereich komplett entwichtet. Hierzu ist in der S_ϵ -Matrix das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des entsprechenden Spektralbereichs auf Null gesetzt.

Inversion der Interferenzspezies und zusätzlichen skalaren Parametern

Bei der Standardinversion von CO werden alle vier Interferenzspezies durch VMR-Profilskalierung bestimmt. Außerdem werden die folgenden skalaren Parameter abgeleitet:

- eine unabhängige Frequenzverschiebung für jedes Mikrowindow, somit insgesamt drei skalare Parameter,
- ein Parameter, um die Frequenzverschiebung des solaren CO-Spektrums zu bestimmen,
- ein Parameter, um die Lage des gesättigten Bereichs der voll absorbierenden R3-Linie zu bestimmen und
- drei Parameter, um die Steigung des Hintergrunds in jedem Mikrowindow zu bestimmen.

³Standard Deviation

⁴Measurements of Pollution in the Troposphere

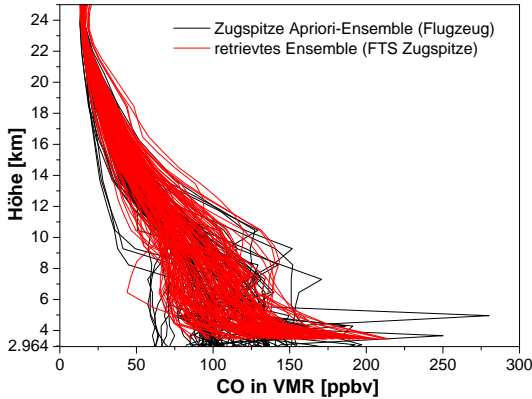


Abbildung 3.3: CO-Profil, die nach Optimal-Estimation von einem Test-Ensemble mit 156 Spektren der Station Zugspitze abgeleitet sind. Die Mikrowindows nach *Rinsland et al. (2000)* und VMR-Profilskalierung aller Interferenzspezies werden verwendet. Im Vergleich dazu das klimatologische Ensemble von CO-Flugzeugprofilen, aus dem die Apriori-Information abgeleitet wurde (siehe Abbildung 3.2).

In Abbildung 3.3 werden die abgeleiteten FTIR-Profile des Test-Ensembles von 156 Spektren der Station Zugspitze mit den Flugzeugprofilen verglichen, die für die Konstruktion des Apriori-Profils und der -Kovarianzmatrix verwendet werden. Die Streuung der abgeleiteten FTIR-Profile ist in guter Übereinstimmung mit der Streuung der Flugzeugprofile. Dies zeigt, dass mit dem neuen Inversionsverfahren sinnvolle CO-Profile abgeleitet werden können.

3.3.4 Quantifizierung der Smoothingfehler

Abbildung 3.4 zeigt Averaging-Kernels für die Standardinversion von CO (diese sind die Zeilen von $\mathbf{A}_t = \mathbf{A}_{\text{CO}-\text{CO}}$ in Gleichung 3.3). Die dargestellten Kernels sind Mittelwerte, die aus allen Spektren des Test-Ensembles berechnet und somit repräsentativ für einen mittleren abgeleiteten Zustand sind (siehe Abbildung 3.3). Die Kernels erreichen ihren maximalen Wert in der Nähe ihrer nominalen Höhe und besitzen bis zu einer Höhe von 15 km eine Fläche von nahezu 1. Für das Test-Ensemble wird im Mittel ein $\text{dofs} = 3.3$ erreicht.

Die Smoothingfehler-Kovarianzmatrix $\mathbf{S}_t = \mathbf{S}_{\text{CO}-\text{CO}}$ wird nach Gleichung 3.6 unter Verwendung der Apriori-Kovarianzmatrix $\mathbf{S}_r = \mathbf{S}_{\text{CO}}$ aus Abbildung 3.2b berechnet. Abbildung 3.5 zeigt die Wurzel aus den Diagonaleinträgen von $\mathbf{S}_{\text{CO}-\text{CO}}$, d. h. die SD von CO als höhenaufgelöstes Profil. Dies ist keine vollständige Beschreibung des Smoothingfehlers, weil auch Korrelationen zwischen unterschiedlichen Schichten bestehen. Diese Darstellung ist jedoch ein guter Indikator für die Repro-

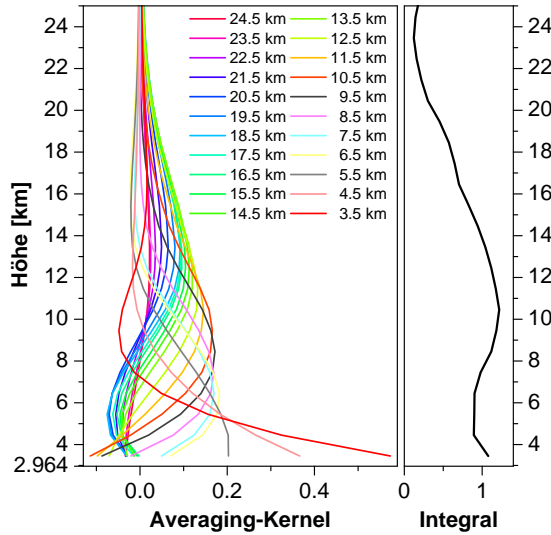


Abbildung 3.4: Averaging-Kernels (Zeilen der Averaging-Kernel-Matrix) für die Standardinversion von CO via Optimal-Estimation. Es wird die nominale Höhe sowie das Integral der Kernels als Funktion der Höhe gezeigt (schwarze Kurve im rechten Teil). Alle Interferenzspektren in den Mikrowindows nach *Rinsland et al. (2000)* wurden durch VMR-Profilskalierung abgeleitet. Die Größe des Zustandsvektors sind Skalierfaktoren, die sich auf das VMR-Apriori-Profil beziehen, welches auf einer 1 km-Schichtaufteilung definiert ist.

duzierbarkeit des Inversionsverfahrens. Abbildung 3.5 zeigt das volle Ensemble der Smoothingfehler, die für alle abgeleiteten Zustände (\hat{x}_i, \hat{b}_i) des Test-Ensembles berechnet sind. Kapitel 3.2.3 erläutert, dass die Aufstreuung der Smoothingfehler durch die Nichtlinearität des Vorwärtsmodells verursacht wird. Dies äußert sich in der Abhängigkeit der Averaging-Kernels vom aktuellen Zustand (\hat{x}_i, \hat{b}_i), was hauptsächlich durch die unterschiedlichen SZA-Werte der Spektren bewirkt wird.

Abbildung 3.5 vergleicht den Smoothingfehler mit der natürlichen CO-Variabilität als höhenabhängige Funktionen. Die Werte eines jeden Profils sind die Wurzeln der diagonalen Einträge der dazugehörigen Apriori-Kovarianzmatrix $\mathbf{S}_t = \mathbf{S}_{\text{CO}}$, welche in Abbildung 3.2b gezeigt wird. Die relative Stärke des Smoothingfehlers, bezogen auf die natürliche CO-Variabilität, nimmt mit der Höhe zu. Dabei überschreitet der Smoothingfehler jedoch nicht die natürliche CO-Variabilität. Dies ist eine Bedingung, die jede korrekt umgesetzte Profilinversion nach der Optimal-Estimation-Theorie erfüllen muss.

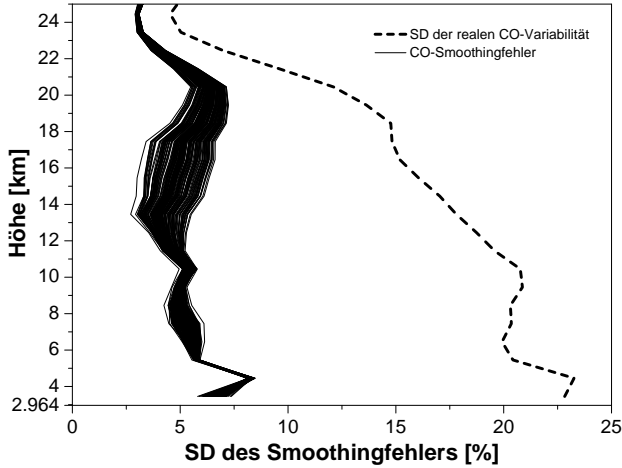


Abbildung 3.5: Die wahre CO-Variabilität als SD-Profil (gestrichelte Linie: Wurzel der Diagonaleinträge der klimatologischen CO-Kovarianzmatrix) und Smoothingfehlerprofile (durchgezogene Linien: Wurzel der Diagonaleinträge der Smoothingfehler-Kovarianzmatrix), die aus einem Test-Ensemble von 156 Spektren abgeleitet sind. Die Standardinversion von CO mit VMR-Profilskalierung aller Interferenzspezies wird mit den Mikrowindows von *Rinsland et al.* (2000) verwendet.

3.3.5 Quantifizierung der Interferenzfehler

Die Interferenzfehler-Kovarianzmatrizen $S_{\text{CO-O}_3}$, $S_{\text{CO-H}_2\text{O}}$, $S_{\text{CO-N}_2\text{O}}$ und $S_{\text{CO-CO}_2}$ werden im Folgenden nach Gleichung 3.7 berechnet. Hierzu müssen zunächst die Interferenz-Kernel-Matrizen $A_{\text{CO-O}_3}$, $A_{\text{CO-H}_2\text{O}}$, $A_{\text{CO-N}_2\text{O}}$ und $A_{\text{CO-CO}_2}$ und die Apriori-Kovarianzmatrizen $S_{v1} = S_{\text{O}_3}$, $S_{v2} = S_{\text{H}_2\text{O}}$, $S_{v3} = S_{\text{N}_2\text{O}}$ und $S_{v3} = S_{\text{CO}_2}$ für jede Interferenzspezies bestimmt werden.

Interferenz-Kernel

Abbildung 3.6 zeigt die Interferenz-Kernels der vier Interferenzspezies, welche für die Standardinversion von CO berechnet sind. Bei diesem werden alle Interferenzspezies durch VMR-Profilskalierung bestimmt. Dies ist eine Grobschicht-Inversion mit einer Schicht. Zur korrekten Berechnung der Interferenz-Kernels nach den Gleichungen 2.40 und 3.3 muss zunächst die Grobschicht-Inversion auf einer hochauflösenden Schichtaufteilung emuliert werden (siehe Kapitel 3.2.2). Dabei werden die Interferenzspezies auf der gleichen hochauflösenden Schichtaufteilung (1 km-Schichtdicke) wie das CO-Target-Profil definiert und eine Regularisierungsstärke $\alpha = 10^{13}$ gewählt, um die starre VMR-Profilskalierung der Interferenzspezies zu emulieren.

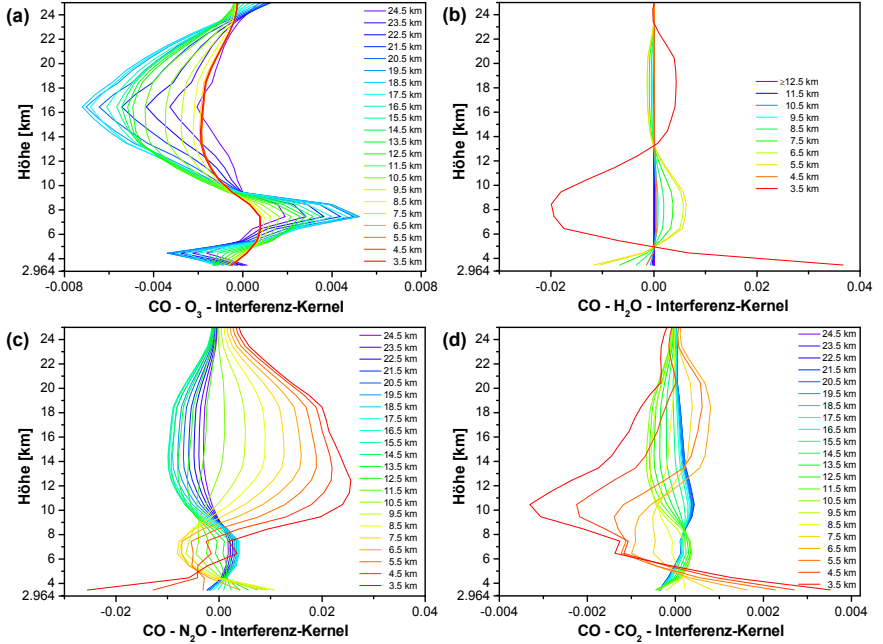


Abbildung 3.6: Interferenz-Kernels (Zeilen der Interferenz-Kernel-Matrix) für die Interferenzspezies O_3 (a), H_2O (b), N_2O (c) und CO_2 (d). Die dargestellten Kernels sind über das Test-Ensemble von 156 Spektren gemittelt. Ergänzend wird die nominale Höhe der Kernels angegeben. Alle Interferenzspezies sind in den Mikrowindows nach *Rinsland et al. (2000)* durch VMR-Profilskalierung bestimmt. Die Größe des Zustandsvektors sind Skalierfaktoren, die sich auf das VMR-Apriori-Profil beziehen, welches auf einer 1 km-Schichtaufteilung definiert ist.

Apriori-Kovarianzen der Interferenzspezies

Zur Konstruktion der Apriori-Kovarianzmatrix $\mathbf{S}_{v1} = \mathbf{S}_{\text{O}_3}$ werden 1438 Ozon-Radiosondenprofile verwendet (Brewer-Mast). Diese wurden vom Observatorium Hohenpeißenberg gemessen (ca. 40 km von der Zugspitze entfernt). Von 1995 bis 2006 wurden dort 3-mal wöchentlich Radiosondenaufstiege durchgeführt. Abbildung 3.7a zeigt die einzelnen Radiosondenprofile und deren Mittelwert, welcher als Apriori-Profil für die Station Zugspitze verwendet wird. Abbildung 3.7b zeigt die Kovarianzmatrix, die ebenfalls aus dem Radiosonden-Ensemble berechnet ist.

Zur Konstruktion der Apriori-Kovarianzmatrix $\mathbf{S}_{v1} = \mathbf{S}_{\text{H}_2\text{O}}$ werden die Daten einer AIRS⁵-Validierungskampagne verwendet, die in Garmisch zwischen dem 19.

⁵Atmospheric Infrared Sounder

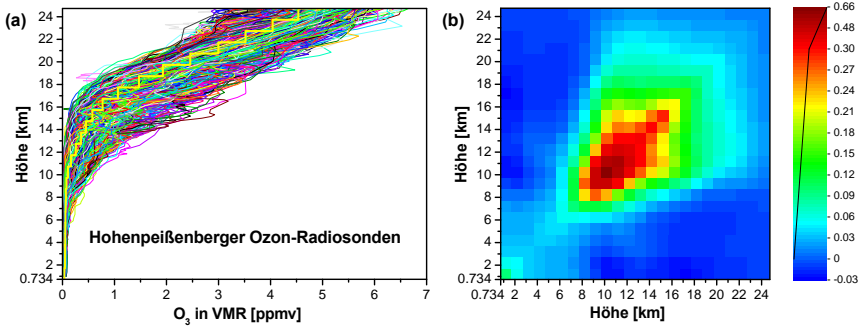


Abbildung 3.7: Klimatologisches Ensemble von Ozon-Radiosondenprofilen, welches verwendet wird, um das O_3 -Apriori-Profil (a) und die O_3 -Kovarianzmatrix (b) zu konstruieren. Die Größe des Zustandsvektors sind Skalierfaktoren, die sich auf das VMR-Apriori-Profil beziehen, welches auf einer 1 km-Schichtaufteilung definiert ist.

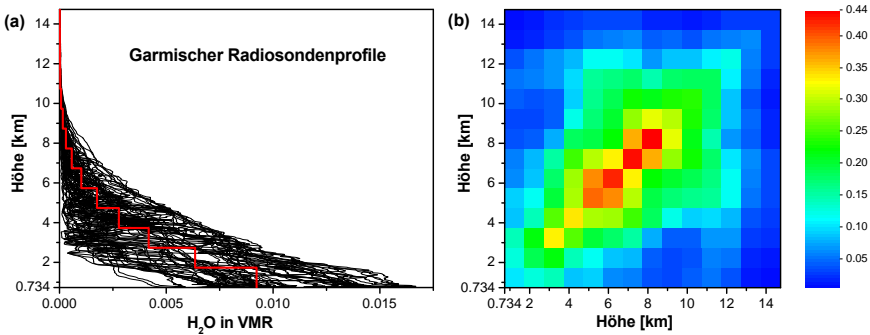


Abbildung 3.8: Klimatologisches Ensemble von Radiosondenprofilen, das verwendet wird, um das H_2O -Apriori-Profil (a) und die H_2O -Kovarianzmatrix (b) zu konstruieren. Die Größe des Zustandsvektors sind Skalierfaktoren, die sich auf das VMR-Apriori-Profil beziehen, welches auf einer 1 km-Schichtaufteilung definiert ist.

August und dem 17. November 2002 durchgeführt wurde. Lediglich 8 km von der Zugspitze entfernt starteten in dieser Zeit viermal täglich Radiosonden. Zur Apriori-Konstruktion werden hierbei nur die Radiosonden verwendet, welche zeitkoinzident mit FTIR-Messungen durchgeführt wurden (66 Stück). Dieses Kriterium stellt sicher, dass nur wolkenlose Messungen betrachtet werden, die repräsentativ für FTIR-Messungen sind. Das Ensemble dieser Profile, das H_2O -Apriori-Profil und die resultierende Kovarianzmatrix werden in Abbildung 3.8 gezeigt.

Zur Abschätzung der Apriori-Kovarianzmatrix $S_{v1} = S_{N_2O}$ wird ein Ensemble von 14 Flugzeugprofilen verwendet, das durch unterschiedliche Messkampagnen

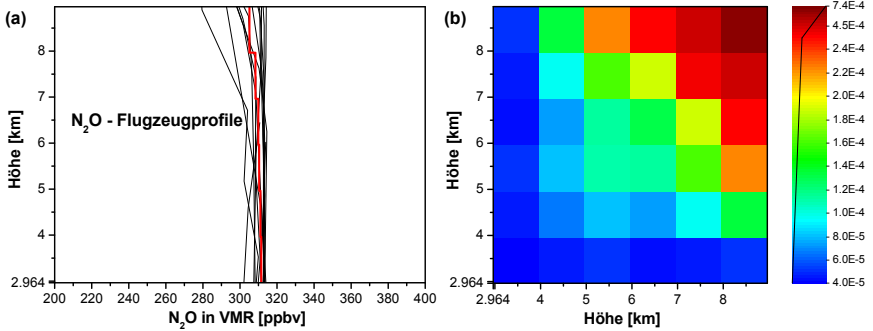


Abbildung 3.9: Klimatologisches Ensemble von Flugzeugprofilen, das verwendet wird, um das N_2O -Apriori-Profil (a) und die N_2O -Kovarianzmatrix (b) zu konstruieren. Die Größe des Zustandsvektors sind Skalierfaktoren, die sich auf das VMR-Apriori-Profil beziehen, welches auf einer 1 km-Schichtaufteilung definiert ist.

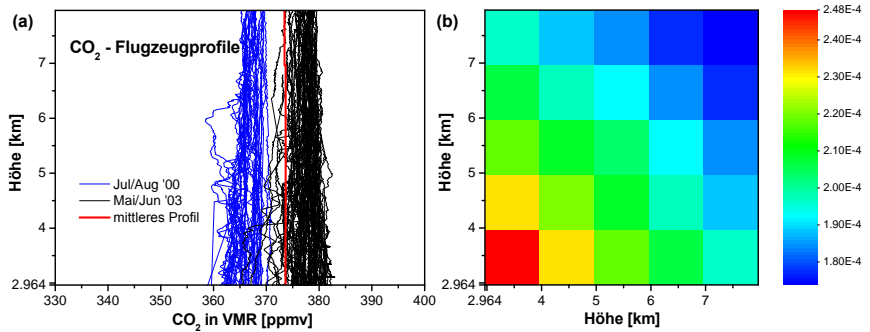


Abbildung 3.10: Klimatologisches Ensemble von Flugzeugprofilen, das verwendet wird, um das CO_2 -Apriori-Profil (a) und die CO_2 -Kovarianzmatrix (b) zu konstruieren. Die Größe des Zustandsvektors sind Skalierfaktoren, die sich auf das VMR-Apriori-Profil beziehen, welches auf einer 1 km-Schichtaufteilung definiert ist.

zwischen 20° - 70° N von 1995 - 1997 gemessen wurde. Diese Daten werden von der ETHmeg-Datenbank⁶ bezogen und in Abbildung 3.9 dargestellt.

Die Apriori-Kovarianzmatrix $\mathbf{S}_{v1} = \mathbf{S}_{\text{CO}_2}$ wird von 134 Profilen konstruiert, die in zwei Flugzeugkampagnen zwischen 31° - 56° N im Juli/August 2000 und Mai/Juni 2003 gemessen wurden. Diese Daten sind der ETHmeg-Datenbank entnommen und in Abbildung 3.10 dargestellt.

⁶<http://www.megdb.ethz.ch/dbaccess.php>

Resultierende Interferenzfehler bei Standardinversion von CO

Mit den abgeleiteten Interferenz-Kernels und den Apriori-Kovarianzmatrizen der Interferenzspezies werden nach Gleichung 3.7 die Interferenzfehler-Kovarianzmatrizen $S_{\text{CO-O}_3}$, $S_{\text{CO-H}_2\text{O}}$, $S_{\text{CO-N}_2\text{O}}$ und $S_{\text{CO-CO}_2}$ berechnet. In Analogie zu Abbildung 3.5 sind in Abbildung 3.11 die Wurzeln der Diagonaleinträge der Interferenzfehler-Kovarianzmatrizen als Profile über der Höhe aufgetragen. Abbildung 3.11b zeigt die Fehler für die Standardinversion von CO unter Verwendung der Mikrowindows nach *Rinsland et al.* (2000). Hierbei wird der Säulengehalt der Interferenzspezies durch VMR-Profilskalierung bestimmt.

In Abbildung 3.11 werden Smoothing- und Interferenzfehler jeweils durch eine Schar von Profilen repräsentiert, weil sie nicht nur für einen repräsentativen Zustand berechnet, sondern um jeden abgeleiteten Zustand des Test-Ensembles entwickelt sind. Die Aufstreuung dieser Profilschar wird durch die Nichtlinearität der Vorwärtsrechnung verursacht (hauptsächlich durch unterschiedliche SZA-Werte). Dieser Effekt wurde bereits in Kapitel 3.2.3 motiviert und in Kapitel 3.3.4 anhand des Smoothingfehlers analysiert.

Abbildung 3.11b zeigt einen wichtigen Punkt dieser Arbeit. Interferenzfehler sind signifikant, d. h. sie sind von der Größenordnung durchaus vergleichbar mit dem Smoothingfehler und können diesen sogar übertreffen. Der CO-O₃-Interferenzfehler übertrifft zeitweise den CO-Smoothingfehler in einem Höhenbereich von ca. 14 - 19 km, und der CO-H₂O-Interferenzfehler ist in der unteren Troposphäre mit dem CO-Smoothingfehler vergleichbar. Hierbei sei erwähnt, dass die Zugspitze ein Standort mit geringer Luftfeuchte ist. Der CO-H₂O-Interferenzfehler wird für tiefer gelegene Stationen bedeutend größer sein.

Die Abbildung 4 in *Rodgers und Connor* (2003) sollte eigentlich mit der Abbildung 3.11b direkt vergleichbar sein, weil auch diese die Interferenz- und Smoothingfehler für die Standardinversion von CO zeigt. Der direkte Vergleich ergibt, dass die Interferenzfehler in *Rodgers und Connor* (2003) deutlich geringer sind als die berechneten Interferenzfehler in der vorliegenden Arbeit. Die Interferenzfehler in *Rodgers und Connor* (2003, Abbildung 4) sind um eine ganze Größenordnung kleiner als der Smoothingfehler. Im Gegensatz dazu zeigt diese Arbeit, dass Interferenzfehler eine vergleichbare Größenordnung zum Smoothingfehler besitzen. Die Interferenzfehler in der Arbeit von *Rodgers und Connor* (2003) wurden offensichtlich unterschätzt. Die Ursache liegt darin, dass die Interferenzfehler direkt auf der niederauflösenden Schichtaufteilung der Standardinversion von CO berechnet wurden, welches nur eine Schicht besitzt (siehe Kapitel 7.1.2 in *Rodgers und Connor* (2003)) und nicht durch vorherige Emulation des Inversionsverfahrens auf einer hochauflösenden Schichtaufteilung, wie es in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagen wird (siehe Kapitel 3.2.2 und 3.3.5).

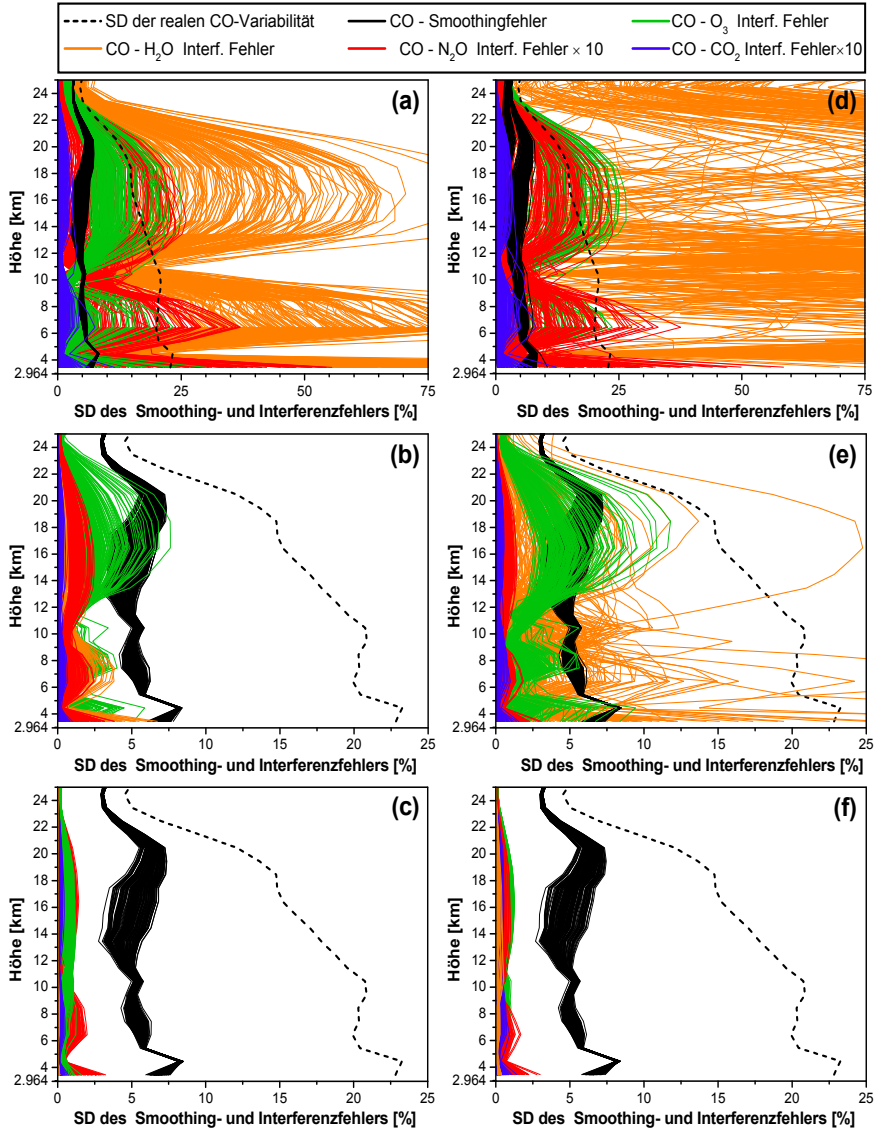


Abbildung 3.11: Interferenzfehlerprofile (farbig) CO-O₃, CO-H₂O, CO-N₂O und CO-CO₂, die mit dem Smoothingfehler (schwarz) und der realen CO-Variabilität (gestrichelt) verglichen werden. Die Profile sind Wurzeln der Diagonaleinträge entsprechender Kovarianzmatrizen. (a,b,c) Standardinversion von CO mit Mikrowindows (*Rinsland et al., 2000*) versus (d,e,f) verbreiterte Mikrowindows (Abbildung 3.1). Inversion der Interferenzspezies: (a,d) nicht abgeleitet, (b,e) VMR-Profilskalierung und (c,f) optimierte Regularisierung (siehe Tabelle 3.1).

3.4 Sensitivitätsstudien zum Interferenzfehler

Bisher wurden Interferenzfehler nur für die gegenwärtige Standardinversion von CO berechnet. Im Folgenden wird untersucht, wie Interferenz- und Smoothingfehler auf Abwandlungen des Inversionsverfahrens reagieren.

3.4.1 Fall 1: Nicht abgeleitete Interferenzspezies

Dieses Kapitel analysiert Interferenzfehler für den Fall, dass die entsprechenden Interferenzspezies nicht mitbestimmt werden. Da die Profilinversion der Interferenzspezies für diese Arbeit bereits auf einer hochauflösenden Schichtaufteilung im Zustandsvektor definiert ist, kann durch Anwendung des in Gleichung 3.10 vorgestellten Konzepts der Konstant-Regularisierung einfach auf „nicht ableiten“ umgeschaltet werden.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.11a dargestellt. Alle Interferenzfehler sind im Vergleich zur Standardinversion von CO sehr stark angestiegen (Abbildung 3.11b). Diese auffallende Tendenz wird ebenfalls in Tabelle 3.1, unter Angabe der mittleren Fehler, wiedergegeben (Gleichung 3.12). In Szenario I) (nicht abgeleitete Interferenzspezies) ist der Gesamtfehler

$$\bar{\sigma}_{tot,i} := \sqrt{(\bar{\sigma}_{CO-CO,i}^2 + \bar{\sigma}_{CO-O_3,i}^2 + \bar{\sigma}_{CO-H_2O,i}^2 + \bar{\sigma}_{CO-N_2O,i}^2 + \bar{\sigma}_{CO-CO_2,i}^2)} \quad (3.14)$$

, der über die $i = 1 \dots 156$ abgeleitete Zustände des Test-Ensembles gemittelt ist, gleich $AV_i(\bar{\sigma}_{tot,i}) = 35.23\%$. Dieser Fehler ist durch den Beitrag des H_2O -Interferenzfehlers von $AV_i(\bar{\sigma}_{CO-H_2O,i}) = 34.10\%$ stark dominiert. Eine simple VMR-Profilskalierung der Interferenzspezies kann den $AV_i(\bar{\sigma}_{tot,i})$ von 35.23 % (Szenario I) auf lediglich 6.12 % (Szenario II) reduzieren. Der Gesamtfehler in Szenario II ist nun dominiert durch den Smoothingfehler (5.21 %), aber immer noch von starken Interferenzeffekten betroffen (hauptsächlich durch den Beitrag von O_3 von 3.12 %).

3.4.2 Fall 2: Optimierte Regularisierung der Interferenzspezies

Interferenzfehler werden nahezu eliminiert, wenn die optimierte Regularisierung für Interferenzspezies angewendet wird (siehe Kapitel 3.2.4). Abbildung 3.12 zeigt den mittleren Smoothingfehler $\bar{\sigma}_{CO-CO,i}$ (rote Kurven) im Vergleich zum mittleren Interferenzfehler $\bar{\sigma}_{CO-O_3,i}$ (schwarze Kurven) als eine Funktion der Regularisierungsstärke α_{O_3} . Hierfür wird die Interferenzspezies O_3 mit unterschiedlich starken Tikhonov-Regularisierungen erster Ordnung bestimmt. Die x-Achse in Abbildung 3.12 zeigt den Übergang von einer VMR-Profilskalierung ($\alpha_{O_3} = 10^{13}$) zu einer, im Wesentlichen nicht regularisierten Profilinversion ($\alpha_{O_3} = 10^{-11}$) der Interferenzspezies O_3 . Die Fehler werden für alle abgeleiteten Zustände $i = 1 \dots 156$

Tabelle 3.1: Mittlere Interferenzfehler im Vergleich zu Smoothing- und Gesamtfehler. Es wird die Abhängigkeit der Fehler von der Regularisierung der Interferenzspezies sowie der Wahl von Mikrowindow-Grenzen untersucht (Mikrowindows nach *Rinsland et al.* (2000) versus Mikrowindow mit starker Wasserlinie bei 2158.11 cm^{-1} (in Abbildung 3.1)). AV_i bezeichnet das Mittel über das Test-Ensemble aus $i = 1, \dots, 156$ Inversionsergebnissen. Die Definition von $\bar{\sigma}_{\text{CO-CO}_2}$, $\bar{\sigma}_{\text{CO-CO}_2, i}$, $\bar{\sigma}_{\text{CO-CO}_2, i}$... wird in Gleichung 3.12 gegeben. $\bar{\sigma}_{\text{tot}, i}$ ergibt sich aus den fünf Fehlerbeiträgen durch quadratische Addition. Der Wert α_{opt} nimmt Bezug auf die Zahlen in Tabelle 3.2.

	R-2000 Mikrowindows (Abb. 3.1)			R-2000 Mikrowindows verbreitert (Abb. 3.1c)		
	(Inversionsverfahren der Interferenzspezies)			(Inversionsverfahren der Interferenzspezies)		
	Szenario I nicht abgeleitet (Abb. 3.11a)	Szenario II VMR-Profil- Skalierung (Abb. 3.11b)	Szenario III optimierte Regularisierung mit α_{opt} (Abb. 3.11c)	Szenario IV nicht abgeleitet (Abb. 3.11d)	Szenario V VMR-Profil- Skalierung (Abb. 3.11e)	Szenario VI optimierte Regularisierung mit α_{opt} (Abb. 3.11f)
$AV_i(\bar{\sigma}_{\text{CO-CO}_2, i})$	5.11 %	5.21 %	5.26 %	4.66 %	5.15 %	5.17 %
$AV_i(\bar{\sigma}_{\text{CO-O}_3, i})$	7.19 %	3.12 %	0.57 %	6.82 %	1.94 %	0.51 %
$AV_i(\bar{\sigma}_{\text{CO-H}_2\text{O}, i})$	34.10 %	0.72 %	0.03 %	194.04 %	2.52 %	0.16 %
$AV_i(\bar{\sigma}_{\text{CO-N}_2\text{O}, i})$	0.91 %	0.09 %	0.04 %	0.74 %	0.05 %	0.04 %
$AV_i(\bar{\sigma}_{\text{CO-CO}_2, i})$	0.06 %	0.01 %	0.01 %	0.08 %	0.01 %	0.01 %
$AV_i(\bar{\sigma}_{\text{tot}, i})$	35.23 %	6.12 %	5.29 %	194.22 %	6.05 %	5.20 %

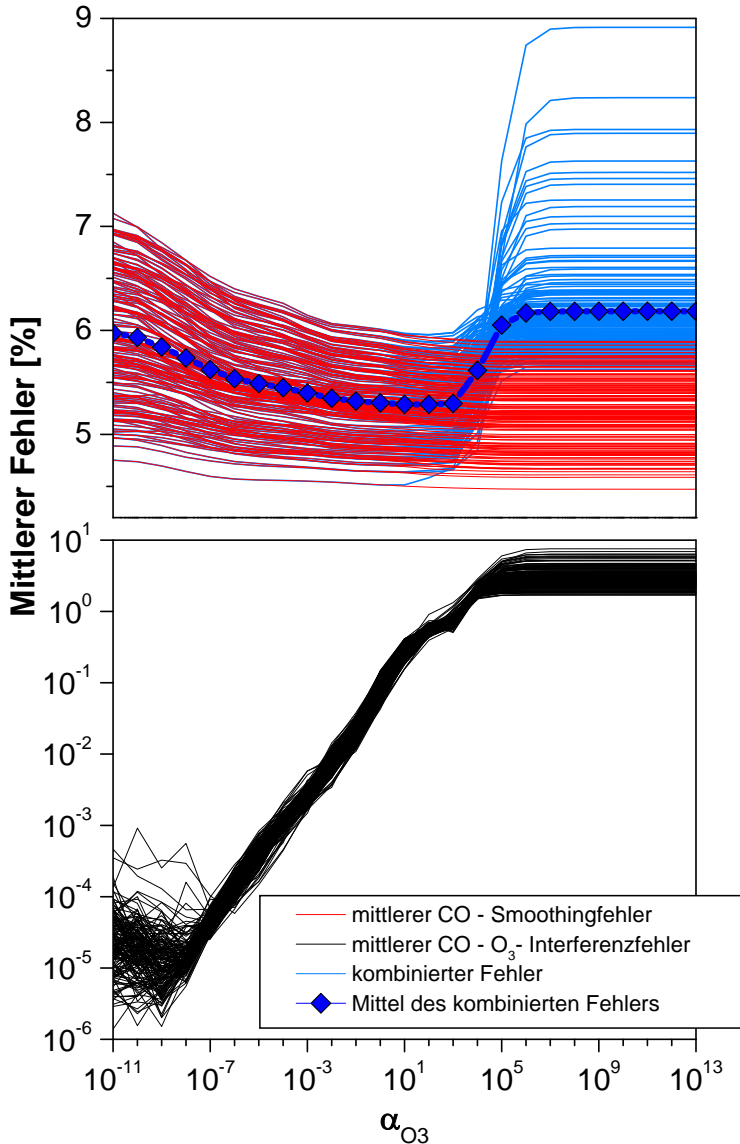


Abbildung 3.12: Minimierung des Interferenzfehlers unter Berücksichtigung des Smoothingfehlers: Smoothingfehler (rote Kurven) im Vergleich zum CO- O_3 -Interferenzfehler (schwarze Kurven). Beide Fehler sind gemittelt über alle Höhenbereiche und als eine Funktion der Regularisierungsstärke α_{O_3} gegeben. Es wird die Kombination aus Smoothing- und Interferenzfehler als blaue Kurven dargestellt. Deren Mittelwert (blaue Karos) zeigt ein Minimum bei $\alpha_{O_3} = 10^2$.

des Test-Ensembles berechnet. Die Aufstreuung der Kurven ist, wie bereits erwähnt, das Resultat der nichtlinearen Vorwärtsrechnung. In Abbildung 3.12 ist deutlich zu erkennen, dass der Interferenzfehler CO-O_3 abnimmt, wenn α_{O_3} verkleinert wird. Außerdem zeigt sich der erwartete leichte Anstieg des CO-Smoothingfehlers für kleiner werdende α_{O_3} -Werte.

Somit kann ein optimales α_{O_3} gefunden werden, welches den kombinierten Fehler aus Smoothing- und Interferenzfehler $\sqrt{(\bar{\sigma}_{\text{CO-CO},i}^2 + \bar{\sigma}_{\text{CO-O}_3,i}^2)}$ (blaue Kurven in Abbildung 3.12) minimiert. Zur Bestimmung dieses optimalen α_{O_3} werden zunächst alle blauen Kurven gemittelt. Diese Mittelwert-Kurve ist in Abbildung 3.12 durch Karos gekennzeichnet und beschreibt den mittleren Gesamtfehler. Das Minimum dieser Kurve ergibt den optimalen α_{O_3} -Wert von 10^2 , der den mittleren Gesamtfehler minimiert. In Analogie dazu wird dieses Verfahren für die restlichen Interferenzspezies angewendet. Die optimalen α -Werte $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$, $\alpha_{\text{N}_2\text{O}}$ und α_{CO_2} finden sich in Tabelle 3.2

Abbildung 3.11c zeigt, wie sich die Verwendung dieser optimalen α -Werte auswirkt. Im Vergleich zur Standardinversion von CO (Abbildung 3.11b) werden die Interferenzfehler deutlich reduziert und sind jetzt für alle Höhenbereiche wesentlich kleiner als der Smoothingfehler. Der entsprechende Effekt auf die mittleren Fehler wird in Tabelle 3.1 Szenario III) gezeigt und entspricht Abbildung 3.11c. Durch Verwendung der optimalen α -Werte kann $AV_i(\hat{\sigma}_{\text{CO-O}_3,i})$ von 3.12 % in Szenario II) auf 0.57 % in Szenario III) reduziert werden. Gleichzeitig steigt $AV_i(\hat{\sigma}_{\text{CO-CO},i})$ nur geringfügig von 5.12 % auf 5.26 % an. Außerdem wird $AV_i(\hat{\sigma}_{\text{CO-H}_2\text{O},i})$ von 0.72 % auf 0.03 % reduziert. Somit konnte $AV_i(\hat{\sigma}_{\text{tot},i})$ von 6.12 % in Szenario II) auf 5.29 % in Szenario III) verbessert werden. Hierbei sei angemerkt, dass in Szenario III) der Interferenzfehler nahezu eliminiert wird, denn der mittlere Gesamtfehler $AV_i(\hat{\sigma}_{\text{tot},i}) = 5.29 \%$ ist nur geringfügig höher als der mittlere Smoothingfehler $AV_i(\hat{\sigma}_{\text{CO-CO},i}) = 5.21 \%$.

Die vorliegende Arbeit empfiehlt, die Standardinversion von CO (Szenario II, Abbildung 3.11b) durch das optimierte Inversionsverfahren (Szenario III, Abbildung 3.11c) zu ersetzen. Um hierbei den Rechenaufwand zu reduzieren, müssen lediglich O_3 und H_2O als Profile auf einer hochauflösenden Schichtaufteilung

Tabelle 3.2: Optimale Regularisierungsstärken α für alle Interferenzspezies, die aus der kombinierten Minimierung von Interferenz- und Smoothingfehler abgeleitet sind. Ergebnisse für die Mikrowindows nach *Rinsland et al.* (2000) versus erweiterte Mikrowindows mit starker Wasserlinie bei 2158.11 cm^{-1} (Abbildung 3.1c).

	α_{O_3}	$\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$	$\alpha_{\text{N}_2\text{O}}$	α_{CO_2}
R-2000 Mikrowindows	10^2	10^0	10^5	10^{13}
R-2000 Mikrowindows (erweitert)	10^2	10^1	10^5	10^{11}

bestimmt werden. Die Interferenzfehler von CO_2 und N_2O sind bereits vernachlässigbar klein, wenn für die entsprechenden Interferenzspezies VMR-Profilskalierung verwendet wird (siehe Tabelle 3.1). Die Implementierung des optimierten Inversionsverfahrens führt zu einer Vervierfachung der notwendigen Rechenzeit. Dies stellt, unter Verwendung moderner Parallelrechner, kein Hindernis für die Auswertung langer Zeitserien dar.

3.4.3 Fall 3: Verbreiterte Mikrowindows

In diesem Kapitel soll untersucht werden, wie sich eine Verbreiterung der Mikrowindows auf das Inversionsergebnis auswirkt. Größer gewählte Mikrowindows enthalten in der Regel mehr Absorptionssignaturen von Interferenzspezies, aber nur geringfügig mehr Informationen über die interessierende Target-Spezies. Die Mikrowindows von *Rinsland et al.* (2000) zeigen nur eine schwache spektrale Signatur von Wasserdampf bei 2156.57 cm^{-1} , welche durch die starken Flanken der voll absorbierenden R3-Linie nahezu verdeckt wird (siehe Abbildung 3.1c). Für die folgende Analyse wird dieses Mikrowindow nach links auf $2156.0 - 2159.15\text{ cm}^{-1}$ erweitert. Dadurch wird eine starke spektrale Signatur von Wasserdampf bei 2158.11 cm^{-1} in die Profilinversion mit einbezogen (siehe grau schattierten Bereich in Abbildung 3.1). Wie sich diese Verbreiterung auf Smoothing-, $\text{CO-H}_2\text{O}$ -Interferenz- und den Gesamtfehler auswirkt, ist nicht trivial und hängt stark von der Regularisierung ab, die auf die Interferenzspezies angewendet wird.

Effekt bei nicht abgeleiteten Interferenzspezies

Wenn Interferenzspezies nicht bestimmt werden, führt die Verbreiterung der Mikrowindows zu einem starken Anstieg des $\text{CO-H}_2\text{O}$ -Interferenzfehlers. Dies wird deutlich, wenn die orangen Fehlerprofile in Abbildung 3.11d mit denen in Abbildung 3.11a verglichen werden. Tabelle 3.1 zeigt, dass dies einem Anstieg des $AV_i(\hat{\sigma}_{\text{CO-H}_2\text{O},i})$ von 34.10 % (Szenario I) auf 194.04 % (Szenario IV) entspricht. Gleichzeitig sinkt der Smoothingfehler $AV_i(\hat{\sigma}_{\text{CO-CO},i})$ von 5.11 % (Szenario I) auf 4.66 % (Szenario IV). Beide Effekte werden bereits durch die theoretische Überlegung in Kapitel 3.2.4 vorhergesagt. Der Gesamtfehler $AV_i(\hat{\sigma}_{\text{tot},i})$ steigt von 35.23 % (Szenario I) auf 194.22 % (Szenario IV). Hierbei sei angemerkt, dass der Gesamtfehler in beiden Fällen durch den $\text{CO-H}_2\text{O}$ -Interferenzfehler dominiert ist.

Effekt bei optimierter Regularisierung der Interferenzspezies

Durch Anwendung der optimierten Regularisierung für die Interferenzspezies (Kapitel 3.2.4) wird der Interferenzfehler im Vergleich zum Smoothingfehler nahezu vollständig eliminiert. Dies gilt sowohl für die Standard- (Abbildung 3.11c) als auch für die verbreiterten Mikrowindows (Abbildung 3.11f). Tabelle 3.1 zeigt, dass

die Erweiterung der Mikrowindows hierbei sogar zu einer geringen Abnahme des Gesamtfehlers $AV_i(\hat{\sigma}_{tot,i})$ führt. $AV_i(\hat{\sigma}_{tot,i})$ sinkt von 5.29 % unter Verwendung der Standard-Mikrowindows (Szenario III) auf 5.20 % unter Verwendung der erweiterten Mikrowindows (Szenario VI). Beachtlicherweise hat jetzt die Verbreiterung der Mikrowindows genau den gegenteiligen Effekt als zuvor für den Fall der nicht abgeleiteten Interferenzspezies aus Kapitel 3.4.3. Dies erklärt sich wie folgt: Die optimierte Regularisierung der Interferenzspezies kann für beide Mikrowindows den Interferenzeffekt nahezu eliminieren. Somit bewirkt die Erweiterung der Standard-Mikrowindows nur noch die Reduzierung des Smoothingfehlers (5.26 % für Szenario III vs. 5.17 % für Szenario VI). Dies wird bereits durch die theoretischen Überlegungen in Kapitel 3.2.4 vorhergesagt.

Eine praktische Konsequenz ist, dass die Feinabstimmung der Mikrowindow-Grenzen nicht mehr kritisch ist (vergleiche Abbildung 3.11f mit 3.11c), wie es noch im Fall von nicht abgeleiteten Interferenzspezies war (vergleiche Abbildung 3.11d mit 3.11a). Somit ist die maximale Breite der Mikrowindows nur noch eine Frage der Rechenleistung. Möglicherweise könnten Vorwärtsmodellfehler bei sehr großen Mikrowindows eine stärkere Bedeutung erlangen. Unter Anwendung der optimierten Regularisierung für die Interferenzspezies ist es unerheblich, welches der beiden betrachteten Mikrowindows verwendet wird, denn es sind keine Unterschiede in den Inversionsergebnissen festzustellen (siehe Abbildung 3.1c). Durch die breiteren Mikrowindows wird der Gesamtfehler, auf Kosten der Rechenzeit, sogar geringfügig reduziert.

Effekt bei Profilskalierung der Interferenzspezies

Die klassische Standardinversion von CO, die alle Interferenzspezies durch VMR-Profilskalierung bestimmt, ist nicht geeignet, um für breitere Mikrowindows verwendet zu werden. Bei Anwendung der Standardinversion von CO auf breitere Mikrowindows wird der Einfluss der nichtlinearen Effekte deutlich verstärkt (siehe die Aufstreuung der Fehlerprofile in Abbildung 3.11e versus Abbildung 3.11b). Der mittlere Gesamtfehler über das Test-Ensemble bleibt jedoch nahezu unverändert (6.05 % zu 6.12 %, Tabelle 3.1).

3.5 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wird gezeigt, dass eine Klasse signifikanter Fehler für die Fernerkundung im Infrarotbereich existiert, welche durch die klassische Fehlerrechnung von Rodgers (1990, 2000) vernachlässigt wurde. Diese neue Klasse der „Interferenzfehler“ ergänzt die klassischen vier Fehlerklassen, d. h. „Smoothingfehler“, „Modellparameterfehler“, „Vorwärtsmodellfehler“ und „Rauschfehler“. Interferenzfehler sind besonders bedeutend für die Fernsondierung im Infrarotbereich, denn in

diesem überlappen die Schwingungs- und Rotationsbanden von unterschiedlichen Spurengasen sehr stark. Physikalisch wird der Interferenzfehler durch spektrale Residuen der Interferenzspezies verursacht, die der Target-Spezies fälschlicherweise zugeordnet werden. Dadurch entstehen Artefakte im abgeleiteten Target-Profil.

In Kapitel 3.2 wird eine generelle Methode zur Quantifizierung von Interferenzfehlern vorgestellt, die alle möglichen algorithmischen Implementierungen zur Inversion von Interferenzspezies umfasst. Dies sind: (Fall I) Feinschicht-Inversion, (Fall II) Grobschicht-Inversion und (Fall III) wenn Interferenzspezies überhaupt nicht bestimmt werden. Die Formulierung von Fall I) basiert auf einer Generalisierung des klassischen Zustandsvektors, der ergänzend zum Target-Profil um hochaufgelöste Profile der Interferenzspezies erweitert wird. Daraus ergibt sich eine generalisierte Averaging-Kernel-Matrix, welche die klassische Averaging-Kernel-Matrix enthält, aber zusätzlich um Interferenz-Kernel-Matrizen erweitert wird. Diese Matrizen können mit Hilfe von klimatologischen Kovarianzen der Interferenzspezies verwendet werden, um für jede Interferenzspezies einen Interferenzfehler abzuleiten.

Um Interferenzfehler auch für den Fall II) richtig abzuschätzen, muss die Grobschicht-Inversion der Interferenzspezies (z. B. Ableitung durch VMR-Profilskalierung) zunächst auf einer hochauflösenden Schichtaufteilung emuliert werden. Das ist notwendig, um die wahre Profilvariabilität der Interferenzspezies in die Fehlerrechnung abbilden zu können. Die vorliegende Arbeit entwirft ein Konzept, wie dies durch eine Block-Tikhonov-Regularisierung erster Ordnung realisiert werden kann und zeigt, dass die fälschliche Anwendung der Fehlerrechnung auf die ursprünglich niederauflösende Schichtaufteilung zur Unterschätzung des Interferenzfehlers führt.

Auf Grund fehlender Rechenleistung wurden Interferenzspezies bisher häufig nicht abgeleitet (Fall III). Nur in diesem Fall III können Interferenzfehler auch durch die klassische Fehlerrechnung erfasst werden. Hierbei müssen sie als Modellparameterfehler interpretiert werden (siehe *Rodgers (2000)*, Gleichung 3.16, zweiter Term). Dieses Verfahren zur Bestimmung von Interferenzfehlern ist jedoch in der Praxis schwer umsetzbar. Hierzu muss zunächst die wahre Profilvariabilität der Interferenzspezies mit Hilfe der Jacobi-Matrix \mathbf{K}_b des Vorwärtsmodells in den spektralen Raum transferiert und danach in den Profilraum zurücktransferiert werden. Die vorliegende Arbeit schlägt hierfür ein einfacheres Verfahren vor, das komplett ohne diese Umrechnungen möglich ist und direkt im Profilraum angewendet wird (siehe Kapitel 3.2.2). Es wird eine Regularisierung konstruiert, die den gleichen Effekt hat, wie wenn Interferenzspezies nicht bestimmt werden (Konstant-Regularisierung). Dadurch bleiben die hochaufgelösten, jedoch starren Interferenzprofile in der Fehlerrechnung erhalten und können genauso behandelt werden, wie im Fall von bestimmten Interferenzspezies. Dieser Ansatz ist besonders nützlich für Schnelltests, um zu überprüfen, wie stark das Inversionsergebnis durch bestimmte Interferenzspezies gestört wird. Durch das Konzept der Konstant-

Regularisierung kann das Ableiten von einzelnen Interferenzspezies kurzzeitig ausgeschaltet werden (dies wird in Kapitel 3.4.1 vorgestellt).

Ein Teil der neuen Fehleranalyse beschäftigt sich mit der Tatsache, dass die Nichtlinearität des Vorwärtsmodells große Auswirkungen auf Interferenz- und Smoothingfehler haben kann (Kapitel 3.2.3). Smoothing- und Interferenzfehler unterliegen einer starken Zustandsabhängigkeit und variieren deshalb über Größenordnungen. Das wird am Beispiel der Profilinversion von CO gezeigt. Die hauptsächliche Ursache hierfür ist der sich ändernde SZA-Wert zwischen den unterschiedlichen Messungen. Folglich muss die gängige Methode zur Fehlerrechnung erweitert werden, da diese immer nur einen einzigen repräsentativen Averaging-Kernel betrachtet, um eine vollständige Zeitserie zu charakterisieren. Die Berechnung des Smoothing- und Interferenzfehlers muss immer an einem großen Ensemble erfolgen, welches alle möglichen Zustände statistisch repräsentiert.

Der neue Fehlerformalismus wird an solaren FTIR-Spektren erprobt, die durch ein hochauflösendes FTIR-Spektrometer am Standort Zugspitze gemessen wurden (Kapitel 3.3). Ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit zeigt, dass die gegenwärtige Standardinversion von CO (Ableitung der Interferenzspezies durch VMR-Profilskalierung) sehr anfällig für Interferenzfehler ist. Es wird gezeigt, dass der CO-O₃-Interferenzfehler in diesem Fall sogar den Smoothingfehler im Höhenbereich zwischen 14 - 19 km übersteigen kann. Außerdem besitzt der CO-H₂O-Interferenzfehler in der unteren Troposphäre die gleiche Größenordnung wie der Smoothingfehler.

Ergänzend zur Fehlerabschätzung wird eine optimierte Regularisierung für die Interferenzspezies entwickelt, die in der Lage ist, Interferenzfehler nahezu vollständig zu eliminieren (siehe Kapitel 3.2.4). Dies ermöglicht eine Tikhonov-Regularisierung aller Interferenzspezies auf einer hochauflösenden Schichtaufteilung. Durch Variation der Regularisierungsstärke wird der Interferenzfehler gegenüber dem dabei leicht steigenden Smoothingfehler reduziert. Eine optimale Regularisierungsstärke kann für jede Interferenzspezies durch Minimierung des kombinierten Fehlers aus Interferenz- und Smoothingfehler gefunden werden.

Durch Verwendung dieser optimierten Regularisierung für alle Interferenzspezies werden Details bei der Feinabstimmung der Mikrowindow-Grenzen unkritisch (siehe Kapitel 3.2.4 und 3.4.3). Eine Verbreiterung von Mikrowindows bewirkt nur noch, dass der Smoothingfehler für das Target-Profil geringer wird. Dabei treten keine Störungen durch Interferenzeffekte mehr auf. Die Interferenzfehler steigen nicht mehr an, wie es noch bei Ableitung der Interferenzspezies durch VMR-Profilskalierung der Fall war.

Das neue Interferenzfehlerkonzept wird am Beispiel der Profilinversion von CO aus solaren FTIR-Spektren verdeutlicht (siehe Kapitel 3.4.3). Die optimierte Regularisierung für Interferenzspezies wird auf O₃ und H₂O angewendet ($\alpha_{\text{O}_3} = 10^2$ und $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 10^0$). Im Vergleich zur etablierten Standardinversion von CO werden

dabei alle Interferenzfehler effektiv eliminiert. Die Überlegungen aus Kapitel 3.2.4 zeigen, dass die Anwendung der optimierten Regularisierung für die Interferenzspezies gleichzeitig zur Reduzierung von Vorwärtsmodell- und Rauschfehlern führt. Das neue Verfahren ist nur mit dem vierfachen der Rechenzeit der Standardinversion von CO zu realisieren, für heutige Parallelrechner aber kein Hindernis, um jahrzehntelange Zeitserien auszuwerten.

Das neue Konzept für Interferenzfehler (Quantifizierung + Eliminierung) kann auf alle Spurengase angewendet werden, die im Infrarotbereich absorbieren. Dies umfasst unter anderem mehr als zehn klimarelevante und ozonrelevante Gase. Außerdem ist diese Theorie auf alle Sondierungstechniken im Infrarotbereich anwendbar. Hier seien beispielsweise Ballon-, Flugzeug- und Satelliten-Spektrometrie angeführt.

Das vorgestellte Verfahren ist für die Fernsondierung durch Satelliten (Limb-Sondierungssystem) besonders geeignet. Hierbei werden auf Grund von Rechenzeitanforderungen Interferenzspezies meist nicht bestimmt. Folglich sind hierbei Interferenzeffekte nur reduzierbar, indem für jede Tangentenhöhe unterschiedliche Mikrowindow-Grenzen verwendet werden. Mit steigender Rechenleistung ist in Zukunft die vorgestellte optimierte Regularisierung für Interferenzspezies auch auf Messungen mit Satelliten anwendbar. Dadurch würde die Anpassung der Mikrowindow-Grenzen an die aktuelle Tangentenhöhe komplett entfallen. Für die Auswertung genügt dann lediglich ein Satz an breiten Mikrowindows. Dies hätte den Vorteil, dass zum einen die Ergebnisse der unterschiedlichen Tangentenhöhen untereinander vergleichbarer sind, und zum anderen durch die Wahl der breiten Mikrowindows mehr Informationen über die eigentlich interessierende Target-Spezies gewonnen werden. Dies ist möglich, weil mit dem neuen Inversionsverfahren Mikrowindows verbreitert werden können, ohne dass dabei die Interferenzfehler ansteigen.

TROPOSPHÄRISCHES CO

Eine Langzeitanalyse der CO-Konzentration in den Höhen 1.85, 5.5 und 14.7 km ergibt neue Erkenntnisse über den atmosphärischen Schadstofftransport. Starke CO-Erhöhungen auf Tagesbasis reflektieren den regionalen und europaweiten Transport in der planetaren Grenzschicht ($\approx 30 - 40\%$ vom Jahresmittel). Anthropogene Luftverschmutzungen führen im Winter/Frühjahr zur Ausbildung eines starken CO-Gradienten (Maximum ≈ 13.3 ppbv/km im März) zwischen der Grenzschicht und der freien Troposphäre (1.85 - 5.5 km). CO in der freien Troposphäre zeigt, wie Schadstoffe global transportiert werden und dabei bis in die Stratosphäre aufsteigen können. Hierbei reflektiert die CO-Konzentration bei 5.5 km den Einfluss von Waldbränden der nördlichen Hemisphäre. Im Gegensatz dazu wird bei 14.7 km der Einfluss von Waldbränden der südlichen Hemisphäre deutlich (Indonesien, Juni 98). Mit steigender Höhe wird die CO-Konzentration in der Atmosphäre nur noch durch Oxidation von CH_4 bestimmt. Dadurch wird der CO-Jahresgang mit der Höhe symmetrischer und dessen Maximum gegen Sommer verschoben. Diese vertikale Auflösung wird erst durch eine neue Regularisierung ermöglicht, die bisherige Sensitivitätsprobleme behebt. Durch Kombination von zeitgleichen FTIR-Messungen in Garmisch (745 m ü. NN) und auf der Zugspitze (2964 m ü. NN) kann CO in der Grenzschicht (bei 1.85 km) mit hoher Genauigkeit gemessen werden ($\approx 5.35\%$).

4.1 Einleitung

Kohlenmonoxid (CO) ist ein wichtiger Indikator für die anthropogene Luftverschmutzung. Mehr als die Hälfte der heutigen CO-Emissionen werden durch den Menschen verursacht (Logan *et al.*, 1981). Das Ausmaß der anthropogenen Luftverschmutzung verdeutlicht sich, wenn die globale Verteilung von CO in der Erdatmosphäre betrachtet wird. In der nördlichen Hemisphäre ist die CO-Konzentration im Mittel ca. doppelt so hoch wie in der südlichen (Seiler und Junge, 1970). Die Ursache hierfür liegt im höheren Verbrauch von fossilen Brennstoffen in der dichter besiedelten und stärker industrialisierten nördlichen Hemisphäre. Die globale CO-Konzentration wird im Wesentlichen durch vier Quellen beeinflusst. Diese wurden durch die Modellstudie von Holloway *et al.* (2000) wie folgt abgeschätzt:

- 760 Tg CO/Jahr durch Oxidation von Methan
- 683 Tg CO/Jahr durch Oxidation von anderen Kohlenwasserstoffen
- 748 Tg CO/Jahr durch die Verbrennung von Biomasse

- 300 Tg CO/Jahr durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen

Hierbei können exakte Quellstärken im Allgemeinen nicht berechnet werden, weil dies durch die starke Variabilität der CO-Emissionen erschwert wird. Abschätzungen der Quellstärken sind stets mit großen Unsicherheiten behaftet (Warneck, 1988). Dieses Problem wird in den Studien von Logan *et al.* (1981) sowie Seiler und Conrad (1987) vertieft.

CO ist in der troposphärischen Chemie von zentraler Bedeutung, denn es bewirkt die Bildung und Destruktion von troposphärischem O₃. Damit hat es einen direkten Einfluss auf die regionale Luftqualität (Seiler und Fishman, 1981). CO ist außerdem dafür verantwortlich, dass die atmosphärische OH-Konzentration um ca. 30 - 60 % reduziert wird (Spivakovsky *et al.*, 2000). Die Ursache hierfür ist die folgende Reaktion:



Eine ansteigende CO-Konzentration führt folglich zu einer Abnahme der Oxidationskapazität der Erdatmosphäre. Somit hat CO eine indirekte Wirkung auf den Klimawandel, obwohl es die Infrarotstrahlung nicht stark genug absorbiert, um als direktes Treibhausgas zu gelten. Durch Regulierung der atmosphärischen OH-Konzentration

- bestimmt CO indirekt die Selbstreinigungsfähigkeit der Erdatmosphäre, weil die meisten Luftschadstoffe (z. B. Kohlenwasserstoffe) nur durch OH abgebaut werden können (Logan *et al.*, 1981).
- trägt CO indirekt zum Treibhauseffekt bei, weil OH die einzige Senke für das Treibhausgas CH₄ darstellt (Daniel und Solomon, 1998) und außerdem für den Abbau von einigen FCKWs verantwortlich ist (Logan *et al.*, 1981).

Die obige Reaktion mit OH (Gleichung 4.1) ist verantwortlich für ca. 90 - 95 % des Abbaus von atmosphärischem CO und stellt damit dessen hauptsächliche Senke dar (Holloway *et al.*, 2000; Logan *et al.*, 1981). Ohne diese Senke würde sich unter den gegebenen Bedingungen die CO-Konzentration alle 2 - 3 Jahre verdoppeln (Bortner *et al.*, 1973). Da OH hauptsächlich durch die Photolyse von Ozon entsteht, ist dessen atmosphärische Konzentration stark abhängig von der Sonneneinstrahlung. Daraus resultiert, dass CO im Sommer stärker abgebaut wird als im Winter (Crutzen, 1983). Zum einen ist die atmosphärische OH-Konzentration verantwortlich für den starken Jahresgang von CO, der ein Maximum im Winter und ein Minimum im Sommer zeigt. Zum anderen bewirkt sie, dass die Lebensdauer von CO einer starken saisonalen Abhängigkeit unterliegt (ca. 10 Tage in der Sommerhemisphäre, aber über ein Jahr am Pol der Winterhemisphäre) (Holloway *et al.*, 2000).

Auf Grund seiner Lebensdauer hat sich CO in der Wissenschaft als ein idealer Tracer erwiesen, um den atmosphärischen Transport auf regionaler und hemisphärischer Skala zu erforschen (*Forster et al.*, 2001; *Yurganov et al.*, 2004, 2005). Die CO-Konzentration reflektiert den Transport, die Verteilung und den Abbau von Schadstoffen in der Atmosphäre (*Koike et al.*, 2006). Da die Hintergrundkonzentration von troposphärischem CO um ca. 3 Größenordnungen geringer als die von CO₂ ist (*Yurganov et al.*, 2004), sind die Einflüsse von Waldbränden und anthropogenen Luftverschmutzungen in der CO-Konzentration viel deutlicher zu erkennen als in der CO₂-Konzentration. Modellrechnungen für Europa lassen vermuten, dass die CO-Konzentration in verschiedenen atmosphärischen Höhen durch unterschiedliche Quellen und Transportprozesse beeinflusst wird.

- i) Am Boden wird die CO-Konzentration hauptsächlich durch anthropogene Luftverschmutzungen dominiert und gibt somit Aufschluss über den regionalen und europaweiten Schadstofftransport in der planetaren Grenzschicht (*Fischer et al.*, 2006; *Pfister et al.*, 2004).
- ii) Mit steigender Höhe verlieren diese regionalen Einflüsse jedoch an Bedeutung. In der freien Troposphäre wird die CO-Konzentration durch Quellen aus Amerika und Asien bestimmt (*Yurganov et al.*, 2004, 2005). Hier wird der Transport von Luftverschmutzungen aus starken Waldbränden deutlich.
- iii) In der oberen Troposphäre und Stratosphäre wird die CO-Konzentration nur noch durch Oxidation von CH₄ beeinflusst (*Fischer et al.*, 2006).
- iv) Erst in der Strato-Mesosphäre gewinnt eine neue Quelle an Bedeutung. Dort wird CO durch die Photolyse von CO₂ produziert (*Solomon et al.*, 1985).

Folglich kann durch Messung der vertikalen CO-Verteilung der Einfluss von unterschiedlichen CO-Quellen und -Transportprozessen voneinander separiert werden. Wegen der starken Variabilität von CO werden hierfür jedoch Langzeitmessungen von CO-Profilen benötigt. Erst dadurch ist es möglich, statistisch signifikante Aussagen abzuleiten. Gegenwärtige Langzeitmessungen der CO-Gesamtsäule (*Rinsland et al.*, 1998, 1999, 2000, 2002) sind hierfür ungeeignet. Diese reflektieren lediglich die Variabilitäten von CO in der Troposphäre, weil die Gesamtsäule eine niedrige Massenschwerpunktshöhe besitzt. Eine gute vertikale Auflösung über die CO-Verteilung kann beispielsweise durch Flugzeugmessungen erreicht werden (*Fischer et al.*, 2006). Diese sind meist auf kurze Kampagnen beschränkt, was eine statistisch signifikante Aussage über Variationen auf großen Zeitskalen nur schwer ermöglicht (siehe Kapitel 4.3.3).

Historische FTIR-Messungen stellen eine effektive Möglichkeit dar, um Langzeitserien von CO-Profilen zu gewinnen. Bis heute leiden jedoch Profilversionen von CO an erheblichen Beeinträchtigungen der vertikalen Auflösung. Diese Sensitivitätsprobleme machten es nahezu unmöglich, korrekte CO-Profile aus

FTIR-Messungen abzuleiten. Die Arbeiten von *Rinsland et al.* (1998, 1999, 2000, 2002) zeigten beispielsweise stark oszillierende vertikale Sensitivitäten (Averaging-Kernels), die darauf hinwiesen, dass in den Ergebnissen die wahre CO-Variabilität in den falschen Höhen wiedergegeben und sogar unterdrückt wurde (siehe Tabelle 4.1).

In diesem Kapitel wird ein neuer Ansatz für die Profilinversion von CO vorgestellt, der die oben genannten Sensitivitätsprobleme vollständig behebt und eine gute vertikale Auflösung über die CO-Konzentration ableiten kann. Die lange Zeitserie der Station Zugspitze (mehr als 10 Jahre) ermöglicht in Kombination mit dieser neuen Methode die vertikal aufgelöste Langzeitanalyse der CO-Variabilität von der planetaren Grenzschicht bis weit in die freie Troposphäre. Dadurch kann Folgendes gezeigt werden.

- i) Der anthropogene Einfluss auf die CO-Konzentration ist so stark, dass das Maximum des Jahresgangs von CO in der planetaren Grenzschicht gegenüber der freien Troposphäre zu den Wintermonaten verschoben wird.
- ii) Die CO-Konzentration in der freien Troposphäre reflektiert den Transport von Luftverschmutzungen durch starke Waldbrände. Die vertikale Verteilung dieser Verunreinigungen gibt Aufschluss über deren Quellregionen.
- iii) Der Einfluss der CH_4 -Oxidation bewirkt, dass der Jahresgang von CO mit steigender Höhe symmetrischer und dessen Maximum gegen die Sommermonate verschoben wird.

In Kapitel 4.2.2 wird der neue Ansatz zur Profilinversion von CO vorgestellt und dessen vertikale Sensitivität mit dem gängigen Standardansatz verglichen. Kapitel 4.2.3 zeigt, wie das neue Inversionsverfahren im SFIT2-Algorithmus Version 3.9 umgesetzt werden kann. In Kapitel 4.2.4 wird das Verfahren der differentiellen Spektrometrie genutzt, um eine Zeitserie von CO in der planetaren Grenzschicht zu gewinnen. Kapitel 4.3 vergleicht die Saisonalitäten von CO in der planetaren Grenzschicht und der freien Troposphäre. In den Kapiteln 4.3.3 und 4.3.4 werden die neuen FTIR-Messungen mit Flugzeugprofilen und Modellrechnungen verglichen. Kapitel 4.3.5 zeigt, wie sich Großflächenbrände auf die vertikale Verteilung von CO auswirken. Kapitel 4.4 gibt eine Zusammenfassung und diskutiert die Ergebnisse. Strato-mesosphärisches CO wird in Kapitel 5 separat behandelt.

4.2 Optimierte Regularisierung

4.2.1 Bisherige Schwächen der Profilinversion

In der Literatur hat sich den letzten Jahren ein Standardverfahren etabliert, um CO-Profile aus bodengebundenen solaren FTIR-Spektren abzuleiten:

- i) CO-Profile werden in der Größe NVMR¹ regularisiert.
- ii) Zur Regularisierung werden skalierte Einheitsmatrizen verwendet.

Die Begründung für Punkt i) ist rein technischer Natur. In der IRWG des NDACC-Netzwerks wird zur Ableitung von Spurengasprofilen standardmäßig der SFIT2-Algorithmus Version 3.9 eingesetzt. Dieses Programm betrachtet Profile ausschließlich in der Größe NVMR. Punkt ii) ist darauf begründet, dass die strikte Umsetzung einer Profilableitung nach der Optimal-Estimation-Theorie einige Probleme mit sich bringt, denn zur Regularisierung müssen hierbei das Apriori-Profil x_a und die dazugehörige Kovarianzmatrix S_a aus einem Ensemble von zeitlich und räumlich hochauflösenden Profilmessungen abgeleitet werden. Ein solches klimatologisches Ensemble von Profilen kann durch Flugzeugmessungen näherungsweise realisiert werden. Diese sind jedoch nicht für alle FTIR-Stationen verfügbar und können außerdem durch die begrenzte Flughöhe von ca. 30 km den benötigten Höhenbereich bis ca. 100 km nicht abdecken. Durch Modellrechnungen ist es möglich, die Flugzeugmessungen bis 100 km zu erweitern. Darin liegt jedoch die Gefahr, dass künstliche Korrelationen zwischen den gemessenen und modellierten Höhen erzeugt werden.

Auf Grund dieser Schwierigkeiten hat selbst der Entwickler der Optimal-Estimation-Theorie eine einfache Ad-hoc-Regularisierung verwendet, um CO-Profile aus bodengebundenen FTIR-Spektren abzuleiten (*Rodgers und Connor, 2003*). Es wurde eine diagonale Kovarianzmatrix konstruiert, die für alle Schichten die gleiche Variabilität von 100 % in der Größe NVMR annahm. Die Arbeit von *Steck und von Clarmann (2001)* hat gezeigt, dass diese Regularisierung äquivalent mit einem simplen Tikhonov-Smoothing-Constraint $\mathbf{T} = \mathbf{L}_0 \cdot \mathbf{L}_0^T$ ist, denn mit $\mathbf{L}_0 = \mathbf{I}$ resultiert daraus eine Einheitsmatrix $\mathbf{R} = \mathbf{I} = \mathbf{S}_a$.

Diese Art der Ad-hoc-Regularisierung hat sich etabliert und wurde von vielen Wissenschaftlern übernommen (siehe *Rodgers und Connor, 2003*, Kapitel 7.2.1). Einige Arbeiten erweiterten den Ansatz, indem sie zur Regularisierung eine skalierte Einheitsmatrix $\mathbf{R} = \alpha \cdot \mathbf{I}$ verwendeten. Hierbei wird der Skalierparameter α als Regularisierungsstärke bezeichnet und ermöglicht eine Gewichtung zwischen der spektralen Information und der Regularisierung (Apriori-Information). Die Arbeit von *Rinsland et al. (1998)* verwendete beispielsweise für die Ableitung von CO $\alpha = 0.2$ (d. h. 20 % Variabilität in NVMR), und die nachfolgende Studie von *Rinsland et al. (1999)* $\alpha = 0.5$ (d. h. 50 % Variabilität in NVMR).

Diese einfache Art der Ad-hoc-Regularisierung scheint die Höhenauflösung der Profilinversion jedoch stark zu verfälschen. In den Arbeiten von *Rinsland et al. (1998, 1999)* und *Rodgers und Connor (2003)* unterscheiden sich die Averaging-Kernels (vertikale Sensitivität) deutlich vom Ideal.

1. Die Averaging-Kernels der troposphärischen Teilsäule zeigen starke Antikorrelationen mit der Stratosphäre.

¹Prozentuale Abweichung vom verwendeten Apriori-Profil in VMR

2. Die Averaging-Kernels der stratosphärischen Teilsäule weisen auf eine starke Überschätzung der Variabilität in der Stratosphäre hin.

Tabelle 4.1 zeigt im Detail, welche Regularisierung für die genannten Arbeiten verwendet wurde und wie sich diese auf die vertikale Auflösung auswirkte.

Nachfolgende Studien versuchten, die Sensitivitätsschwächen der Profilinversion von CO durch semi-empirische Modifikationen der Regularisierung zu beheben. Hierbei wurde eine Höhenabhängigkeit der diagonalen Regularisierung eingeführt. Dieser Ansatz konnte jedoch die vertikale Auflösung der Profilinversion von CO nicht verbessern. Es entstand vielmehr eine Uneinigkeit zwischen den Forschern darüber, welches Inversionsverfahren für CO geeignet war. Die Arbeit von *Rinsland et al.* (2000) verwendete beispielsweise eine diagonale Matrix zur Regularisierung, deren NVMR-Unsicherheiten von CO mit der Höhe abnahmen. Genau das Gegenteil wurde durch die Studien von *Rinsland et al.* (2002) und *Zhao et al.* (2002) umgesetzt. Beide Ansätze waren weiterhin von deutlichen Sensitivitätsproblemen betroffen (d. h. die wahren CO-Variabilitäten wurden von dem Inversionsverfahren in falschen Höhen wiedergegeben). Die Teilsäulen-Kernels in der Arbeit von *Rinsland et al.* (2000) deuten auf eine starke Überschätzung der wahren CO-Variabilität in der Stratosphäre hin (siehe Tabelle 4.1). In den Studien von *Rinsland et al.* (2002) und *Zhao et al.* (2002) wurde die troposphärische Teilsäule hingegen durch die Variabilitäten von stratosphärischem CO stark verfälscht (siehe Tabelle 4.1).

Es soll angemerkt werden, dass die Studien in Tabelle 4.1 auf die Troposphäre fokussierten und somit deren Ergebnisse nur zu einem gewissen Grad durch die Kernel-Probleme betroffen sind. Dennoch ist es mit den bisherigen Regularisierungen kaum möglich, vertikale Informationen über CO in der freien Tropo-, Strato- und Mesosphäre abzuleiten.

4.2.2 Verbesserung der Profilinversion

Um alle in Tabelle 4.1 aufgeführten Sensitivitätsprobleme zu beheben, muss lediglich die Größe gewechselt werden, in der CO-Profile regularisiert werden. Im Folgenden wird die vertikale Auflösung des in diesem Kapitel entwickelten Inversionsverfahrens mit der des gängigen Standardverfahrens verglichen:

1. Der in der Wissenschaft etablierte Standardansatz für die Profilinversion von CO wird im Weiteren als NVMR-Regularisierung bezeichnet. Hierbei ist das CO-Profil in NVMR gegeben und wird mit einer skalierten Einheitsmatrix $\mathbf{R} = \alpha \cdot \mathbf{I}$ regularisiert.
2. Das neue Inversionsverfahren unterscheidet sich vom Standardansatz nur durch die Größe, in der die Profile regularisiert werden. Die CO-Profile werden hierbei in PCOL^2 betrachtet, aber weiterhin mit einer Einheitsma-

²Partial Column Moleküle/cm²

Tabelle 4.1: Literaturübersicht der CO-Studien, die auf bodengebundener FTIR-Spektrometrie basieren: Die verwendete Regularisierung im Vergleich zur erzielten vertikalen Sensitivität.

Referenz	Regularisierung S_a [SD in NVMR]	Teilsäulen- Grenzen [km]	Teilsäulen- Kernel [Sensitivitätsfaktor]	Sensitivitätsschwäche
<i>Rinsland et al.</i> (1998) Abbildung 2	20 % für alle Höhen	0.4 - 12 12 - 100	< 0 über 13 km; < -1 über 29 km 1.35 über 30 km	Antikorrelation Überschätzung
<i>Rinsland et al.</i> (1999) Abbildung 1	50 % für alle Höhen	3.4 - 16 16 - 100	< 0 über 20 km; -0.8 über 30 km nicht gezeigt	Antikorrelation -? -
<i>Rinsland et al.</i> (2000) Abbildung 1	20 % (über 40 km), ansteigend auf 40 % (unter 30 km)	3.58 - 11 11 - 100	< 0 über 15 km; -0.4 bei 23 km 1.4 bei 23 km	Antikorrelation Überschätzung
<i>Zhao et al.</i> (2002) Abbildung 2	25 % (0.2 - 20 km), ansteigend auf 200 % (über 40 km)	0 - 4 0 - 12 12 - 100	< 0 über 6 km; -0.35 bei 11 km 0.5 bei 18 km ≤ 0.7 über 12 km	Antikorrelation Korrelation Unterschätzung
<i>Rinsland et al.</i> (2002) Abbildung 1	ansteigend mit Höhe (keine Details)	0.37 - 12 16 - 100	0.5 bei 20 km nicht gezeigt	Korrelation -? -

trix $\mathbf{R} = \beta \cdot \mathbf{I}$ regularisiert. Im Folgenden wird dieser Ansatz als PCOL-Regularisierung bezeichnet.

Für das bereits aus Kapitel 3.3.2 bekannte Test-Ensemble von 156 Spektren der Station Zugspitze (siehe Abbildung 3.3) wird jeweils eine PCOL- und eine NVMR-Inversion durchgeführt. Aus der Literatur ist bekannt, dass der Informationsgehalt der Profilinversion von CO aus bodengebundenen FTIR-Messungen durch einen Wert von $\text{dofs} = 3$ konservativ abgeschätzt werden kann (siehe Jones *et al.*, 2007; Velazco *et al.*, 2005). Daher werden die Skalierparameter α und β der beiden Regularisierungen unabhängig voneinander gewählt, sodass jeweils ein $\text{dofs} = 3$ erreicht wird. Dies bewirkt, dass die Ergebnisse der zwei Profilinversionen vergleichbar sind, da sie den gleichen Informationsgehalt tragen. Für diese werden individuelle Teilsäulen-Grenzen berechnet, indem die Diagonalelemente der entsprechenden Averaging-Kernel-Matrix solange aufsummiert werden, bis in einer Teilsäule $\text{dofs} = 1$ erreicht wird. Mit diesen Teilsäulen-Grenzen können gerade genug Informationen aus dem Spektrum gewonnen werden, um CO in jeder Teilsäule integral zu messen. Somit wird sichergestellt, dass die Wahl der Teilsäulen keine vertikale Information verschwendet ($\text{dofs} > 1$ in einer Teilsäule). Die NVMR-Grenzen sind 2.964 km, 5.617 km, 11.234 km sowie 100 km, und die PCOL-Grenzen sind 2.964 km, 8.605 km, 29.334 km sowie 100 km.

Abbildung 4.1 vergleicht die Teilsäulen-Kernels der NVMR-Regularisierung (rot) mit den Teilsäulen-Kernels der PCOL-Regularisierung (schwarz) auf den PCOL-Grenzen. Die Teilsäulen-Kernels der NVMR-Regularisierung zeigen die gleichen Sensitivitätsprobleme, die bereits aus den Vorgängerstudien bekannt sind (siehe Tabelle 4.1).

1. Der negative Teilsäulen-Kernel für 2.96 km - 8.61 km besagt, dass bei NVMR-Regularisierung die CO-Variabilität der Stratosphäre fälschlicherweise als Variabilität in der Troposphäre wiedergegeben wird (mit negativem Vorzeichen).
2. Der Teilsäulen-Kernel für 8.61 km - 29.33 km ist größer als 1 und zeigt damit, dass die CO-Variabilität in der Stratosphäre bei NVMR-Regularisierung überschätzt wird.
3. Der Teilsäulen-Kernel für 29.33 km - 100 km ist fast Null und signalisiert damit, dass die CO-Variabilität oberhalb der Stratosphäre bei NVMR-Regularisierung nicht erfasst werden kann.

Durch die neue PCOL-Regularisierung können die obigen Sensitivitätsschwächen der NVMR-Regularisierung behoben werden (siehe Abbildung 4.1).

1. Alle 3 PCOL-Teilsäulen-Kernels zeigen eine gute Sensitivität für Variationen in ihrem definierten Bereich, keine Überschätzungen und geringe Korrelationen mit den anderen Teilsäulen.

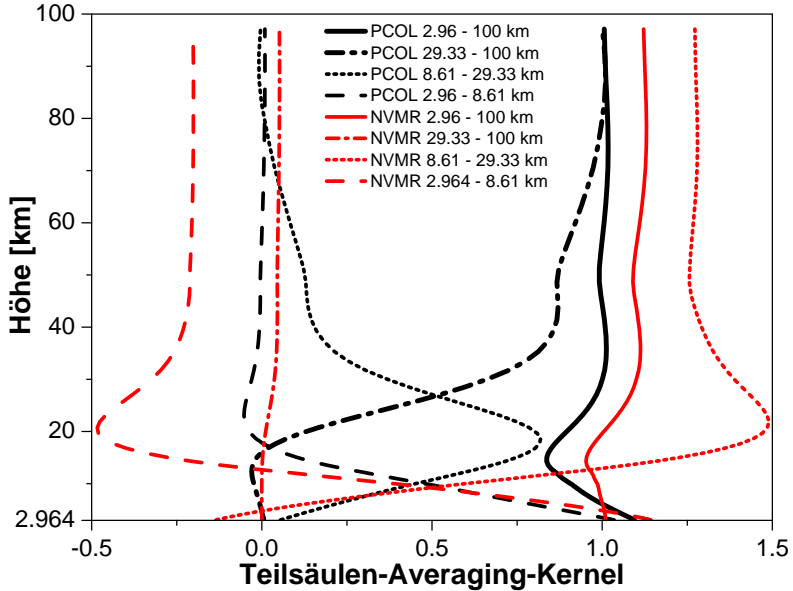


Abbildung 4.1: Teilsäulen-Kernels der Profilinversion von CO, berechnet durch Summation der Zeilen der Averaging-Kernel-Matrix. Vergleich der Höhenauflösung unterschiedlicher Regularisierungen mit identischen dofs und Teilsäulen-Grenzen. Eine höhenkonstante diagonale Regularisierung in PCOL zeigt eine bessere Sensitivität und weniger Korrelation zwischen unterschiedlichen Höhen als in NVMR. Die Teilsäulen-Kernels sind gemittelt über das Test-Ensemble von 156 Spektren.

2. Der Teilsäulen-Kernel für 29.33 km - 100 km zeigt im Gegensatz zur NVMR-Regularisierung, dass durch die PCOL-Regularisierung sogar CO-Variabilitäten in der Strato-Mesosphäre signifikant gemessen werden können.

Der Gesamtsäulen-Kernel der NVMR-Regularisierung ist geringfügig besser als der Gesamtsäulen-Kernel der PCOL-Regularisierung. Dies ist konsistent zu den Ergebnissen von *Steck und von Clarmann (2001)*. Eine NVMR-Regularisierung minimiert den Fehler bei der Inversion der Gesamtsäulen, optimiert aber nicht die vertikale Auflösung. Der Kernel für 2.964 - 100 km in Abbildung 4.1 zeigt jedoch, dass dieser Effekt zu vernachlässigen ist. Beide Inversionsverfahren können die CO-Gesamtsäule gut messen (Sensitivität um 1). In Abbildung 4.1 werden die PCOL- und die NVMR-Teilsäulen-Kernel auf den optimierten Teilsäulen-Grenzen für die PCOL-Regularisierung verglichen, wodurch die bestmögliche Sensitivität der PCOL-Regularisierung erreicht wird. Dies gilt jedoch nicht unbedingt für die NVMR-Regularisierung. Deshalb wird in Tabelle 4.2 jede Kombination der PCOL- und NVMR-Regularisierungen mit den zwei Sätzen der optimierten Teilsäulen-Grenzen

Tabelle 4.2: Smoothingfehler-Kovarianzmatrizen für CO-Teilsäulen, berechnet für unterschiedliche Regularisierungen und Teilsäulen-Grenzen (a) - (d). Diagonale Elemente zeigen, wie gut eine Teilsäule gemessen werden kann. Die nichtdiagonalen Einträge zeigen, wie stark Teilsäulen miteinander korrelieren. Jede Korrelation zwischen den Teilsäulen ist durch die jeweilige Regularisierung künstlich verursacht, weil die Smoothingfehler unter der Annahme von nicht korrelierter und höhenkonstanter CO-Variabilität berechnet werden. Die Smoothingfehler sind über das Test-Ensemble von 156 Spektren gemittelt und in Prozent der angenommenen Variabilität der Teilsäulen gegeben (SD = 100 % in NVMR).

(a) PCOL-Regularisierung / PCOL-Grenzen				
Teilsäule	2.96 - 8.61 km	8.61 - 29.33 km	29.33 - 100 km	
2.96 - 8.61 km	8 %	-8 %	-1 %	
8.61 - 29.33 km	-8 %	21 %	-11 %	
29.33 - 100 km	-1 %	-11 %	10 %	
(b) PCOL-Regularisierung / NVMR-Grenzen				
Teilsäule	2.96 - 5.62 km	5.62 - 11.23 km	11.23 - 100 km	
2.96 - 5.62 km	5.6 %	-10.4 %	2.4 %	
5.62 - 11.23 km	-10.4 %	53.9 %	-33 %	
11.23 - 100 km	2.4 %	-33 %	25.6 %	
(c) NVMR-Regularisierung / PCOL-Grenzen				
Teilsäule	2.96 - 8.61 km	8.61 - 29.33 km	29.33 - 8.61 km	
2.96 - 8.61 km	64 %	-156 %	55 %	
8.61 - 29.33 km	-156 %	394 %	-148 %	
29.33 - 8.61 km	55 %	-148 %	61 %	
(d) NVMR-Regularisierung / NVMR-Grenzen				
Teilsäule	2.96 - 5.62 km	5.62 - 11.23 km	11.23 - 100 km	
2.96 - 5.62 km	93 %	-133 %	34 %	
5.62 - 11.23 km	-133 %	211 %	-70 %	
11.23 - 100 km	34 %	-70 %	34 %	

durchgespielt. Dadurch wird ein möglicher Einfluss der Teilsäulen-Grenzen auf den Vergleich der Regularisierungen ausgeschlossen.

Tabelle 4.2 zeigt Smoothingfehler-Kovarianzmatrizen der Teilsäulen für die entsprechenden Kombinationen von Regularisierungen/Teilsäulen-Grenzen.

- 1. Diagonale Einträge zeigen, wie gut eine Teilsäule gemessen werden kann.
- 2. Nebendiagonale Einträge zeigen, wie stark Teilsäulen miteinander korreliert sind.

Jede Korrelation zwischen Teilsäulen wird durch die Regularisierung künstlich verursacht, weil die Smoothingfehler unter der Annahme von nicht korrelierter

und höhenkonstanter CO-Variabilität berechnet werden (repräsentiert durch die Einheitsmatrix). Außerdem sind die Smoothingfehler über das bereits bekannte Test-Ensemble von 156 Spektren der Station Zugspitze gemittelt und in Prozent der angenommenen Variabilität (SD) der Teilsäulen gegeben.

Aus Tabelle 4.2 wird ersichtlich, dass die PCOL-Regularisierung auf den dafür optimierten Teilsäulen-Grenzen jeder anderen Kombination von Regularisierung und Teilsäulen-Grenzen überlegen ist. Diese Regularisierung kann die drei Teilsäulen mit guter Präzision messen und zeigt zwischen diesen nur geringe Korrelationen. Die Verwendung der NVMR-Regularisierung führt im Gegensatz zur PCOL-Regularisierung zu starken Korrelationen zwischen den Teilsäulen und höheren Fehlern in der Präzision der Messung, selbst auf den dafür optimierten Teilsäulen-Grenzen.

In der vorliegenden Arbeit kann der Grund für die Sensitivitätsprobleme bei der Profilinversion von CO aus Tabelle 4.1 identifiziert werden. Sie sind ein direktes Resultat der ungünstig gewählten Regularisierung. Die Regularisierung von Profilen, in NVMR mit einer skalierten Einheitsmatrix $\mathbf{R} = \alpha \cdot \mathbf{I}$, stellt die Forderung an die Inversion, Säulen-Variabilitäten von CO immer in tiefen atmosphärischen Schichten darzustellen, weil diese durch die exponentiell mit der Höhe abfallende Luftmasse günstiger zu realisieren sind (siehe Problem der kleinsten Quadrate, Gleichung 2.37). Dieser Zusammenhang wird durch die Teilsäulen-Kernels in Abbildung 4.1 wiedergegeben und verdeutlicht sich auch durch die viel tiefer gelegenen optimierten Teilsäulen-Grenzen der NVMR- gegenüber der PCOL-Regularisierung (siehe Tabelle 4.2). NVMR-Werte auf einer äquidistanten Schichtaufteilung sind nicht vergleichbar. Dies fordert jedoch die Regularisierung mit einer skalierten Einheitsmatrix. Es gibt zwei Möglichkeiten, um dieses Problem zu lösen. Die erste Variante ist, die Schichtaufteilung so zu wählen, dass sich in jeder Schicht des zu bestimmenden CO-Profiles die gleiche Anzahl Moleküle befindet. Dadurch werden die NVMR-Werte in unterschiedlichen Höhen direkt vergleichbar. Die zweite Variante hat die gleiche Wirkung, kann jedoch auf einer beliebigen Schichtaufteilung realisiert werden. Hierzu wird jede Schicht des zu bestimmenden CO-Profiles durch die Anzahl der CO-Moleküle gewichtet, die sich in ihr befinden. Tatsächlich wird genau dies durch die PCOL-Regularisierung realisiert.

4.2.3 Technische Realisierung in SFIT2

Wie bereits zuvor erwähnt, werden Profile im SFIT2-Algorithmus Version 3.9 standardmäßig in NVMR betrachtet. Um eine diagonale und höhenkonstante Regularisierung in PCOL zu ermöglichen, muss diese zunächst durch eine Regularisierung in NVMR emuliert werden. Diese Transformation einer PCOL-Regularisierung in NVMR wird durch folgende Gleichung definiert:

$$\mathbf{R}_{nvmr} = \mathbf{T}_{nvmr} \cdot \mathbf{T}_{air} \cdot \mathbf{R}_{pcol} \cdot \mathbf{T}_{air} \cdot \mathbf{T}_{nvmr} \quad (4.2)$$

Hierbei bezeichnet \mathbf{R}_{pcol} die gewünschte Regularisierung der Profile in PCOL und \mathbf{R}_{nvmr} die entsprechende Repräsentation dieser PCOL-Regularisierung in NVMR. Die Transfermatrizen \mathbf{T}_{air} und \mathbf{T}_{vmr} sind diagonal und ermöglichen die Umrechnung eines NVMR-Profiles \mathbf{x}_{nvmr} in PCOL \mathbf{x}_{pcol} . Hierfür ist auf der Diagonalen von \mathbf{T}_{air} ein Airmass-Profil und auf der Diagonalen von \mathbf{T}_{vmr} das Apriori-Profil in Größe VMR aufgetragen. Das Airmass-Profil für die Transfermatrix \mathbf{T}_{air} wird für jedes Spektrum individuell aus Münchner Radiosondenaufstiegen berechnet.

Das abgeleitete Profil des SFIT2-Algorithmus Version 3.9 kann somit durch folgende Formel aus NVMR \mathbf{x}_{nvmr} in PCOL \mathbf{x}_{pcol} umgerechnet werden:

$$\mathbf{x}_{pcol} = \mathbf{T}_{air} \cdot \mathbf{T}_{vmr} \cdot \mathbf{x}_{nvmr} \quad (4.3)$$

Entsprechend wird die Averaging-Kernel-Matrix \mathbf{A}_{nvmr} aus der Größe NVMR in die Größe PCOL \mathbf{A}_{pcol} überführt:

$$\mathbf{A}_{pcol} = \mathbf{T}_{vmr} \cdot \mathbf{T}_{air} \cdot \mathbf{A}_{pvmr} \cdot \mathbf{T}_{air}^{-1} \cdot \mathbf{T}_{vmr}^{-1} \quad (4.4)$$

Bis auf die Regularisierungsmatrix und die Schichtaufteilung werden alle weiteren Details der Profableitung aus dem Kapitel 3 über Interferenzfehler übernommen. Der Zustandsvektor \mathbf{x} wird auf 66 Schichten mit exponentiell ansteigender Dicke definiert (0.162 km ist die Dicke der ersten Schicht auf Höhe der Zugs Spitze bei 2964 m ü. NN und 5.292 km die Dicke der letzten Schicht, die bei einer Höhe von 100 km ü. NN endet). Dadurch wird eine feinere Auflösung für die Tropo- und Stratosphäre erreicht. Wie zuvor gezeigt wurde, hat die Wahl der Schichtaufteilung bei der PCOL-Regularisierung keine Auswirkung auf das Ergebnis.

4.2.4 Differenzielle FTIR-Spektrometrie

Im Folgenden wird ein Verfahren zur Ableitung von Teilsäulen vorgestellt, bei dem sich die vertikale Auflösung durch den Höhenunterschied von zwei gleichzeitig messenden FTIR-Spektrometern ergibt. Der Vorteil hierbei ist, dass die Teilsäule zwischen den beiden Höhen der Instrumente mit einer Genauigkeit bestimmt wird, die mit nur einem Gerät im Allgemeinen nicht erreicht werden kann. In der Literatur ist dieses Verfahren als differenzielle Spektrometrie bekannt. Da Geräte nicht in beliebigen Höhen platziert werden können, stellt die differenzielle Spektrometrie eine Ergänzung zur Methode des letzten Kapitels dar, wird diese aber nicht ersetzen können.

Die differenzielle Spektrometrie hat bis heute kaum Anwendung gefunden. Dies begründet sich auf dem großen technischen Aufwand, zwei baugleiche Instrumente gleichzeitig auf unterschiedlichen Höhen zu betreiben. Es existiert lediglich eine 11-tägige Messkampagne von *Barret et al.* (1999). In dieser Studie wurde ein mobiles FTIR-Spektrometer zeitgleich mit dem FTIR-Spektrometer auf dem Jungfraujoch

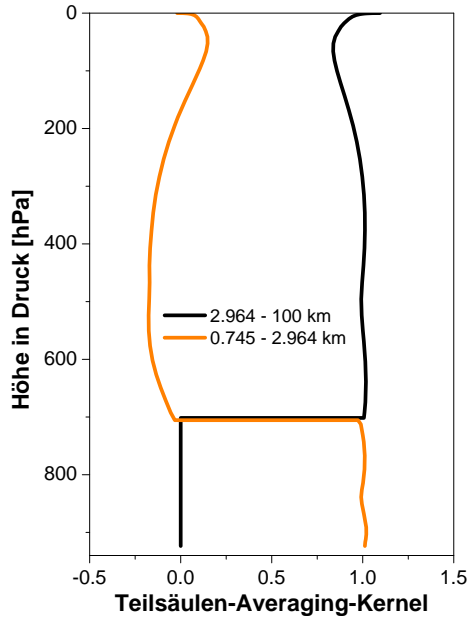


Abbildung 4.2: Averaging-Kernels der CO-Teilsäulen, abgeleitet aus zeitkoinzidenten Messungen mit FTIR-Spektrometern auf unterschiedlichen Höhen. Der Gesamtsäulen-Kernel für die Station Zugspitze (schwarz) im Vergleich zur Differenz der Gesamtsäulen-Kernels der Stationen Zugspitze und Garmisch (orange).

betrieben. Obwohl nur wenig gemessen wurde, konnte gezeigt werden, dass die differenzielle Spektrometrie zur Bestimmung von CO in der Grenzschicht geeignet ist.

Die vorliegende Arbeit präsentiert erstmalig eine mehrjährige Zeitserie von Monatsmittelwerten, die aus differenzieller Spektrometrie abgeleitet wird. Durch Subtraktion von zeitkoinzidenten Gesamtsäulen-Messungen über Garmisch (745 m ü. NN) und der nur 8 km entfernten Zugspitze (2964 m ü. NN) wird die CO-Teilsäule von 745 m bis 2964 m extrahiert (siehe Abbildung 4.6). Für die Gesamtsäuleninversion der Stationen Zugspitze und Garmisch wird das optimierte Inversionsverfahren aus dem letzten Kapitel verwendet.

Abbildung 4.2 zeigt Averaging-Kernels für die CO-Teilsäule der Grenzschicht (orange) und der freien Troposphäre (schwarz). Der Teilsäulen-Kernel der Grenzschicht ist die Differenz der beiden Gesamtsäulen-Kernels der Stationen auf der Zugspitze und in Garmisch. Die Sensitivitäten für die beiden Teilsäulen sind fast rechteckig und ermöglichen somit eine nahezu unabhängige Trennung der zwei Höhenbereiche. Dies kann mit nur einem FTIR-Spektrometer im Allgemeinen nicht

Tabelle 4.3: Statistik und Präzision der Gesamtsäulen-Messung von CO auf der Zugspitze von 1995 - 2008. Hierbei bezeichnet AV_i die Mittelwertbildung über die Anzahl n_i , Standardabweichung σ_i und des Standardfehlers $\sigma_i / \sqrt{n_i}$ für die unterschiedlichen Zeitskalen I (Tage, Monate und Jahre).

I	$AV_i(n_i)$	$AV_i(\sigma_i)$	$AV_i(\sigma_i / \sqrt{n_i})$
856 Messtage	7.1 Messungen/Tag	1.5 % Tagesvariabilität der indiv. Messungen	0.6 % Präzision des Tagesmittels
123 Monate	7.0 Messtage /Monat	7.0 % Tag-zu-Tag- Variabilität im Monat	2.9 % Präzision des Monatsmittels
1 Zeitserie	10.25 Jahre/ Zeitserie	8.1 % Jahr-zu-Jahr- Variabilität der Monats- mittel	2.5 % Präzision des mehnjährigen Jahresgangs in Monatsmitteln

realisiert werden. Die Abbildung 4.1 des vorherigen Kapitels hat gezeigt, dass die Averaging-Kernels unter Verwendung von einem FTIR-Spektrometer nicht rechteckig sind, sondern sich bestenfalls glockenförmig über den gesamten Höhenbereich erstrecken (PCOL-Regularisierung).

Im Folgenden wird abgeschätzt, mit welcher Genauigkeit die CO-Konzentration der Grenzschicht durch differenzielle Spektrometrie auf Monatsbasis bestimmt werden kann. Die hierfür notwendigen statistischen Kenngrößen der FTIR-Messungen auf der Zugspitze sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Zur Fehlerabschätzung der differenziellen CO-Teilsäule werden noch weitere Werte aus der Literatur hinzugezogen. Aus den Arbeiten von *Pougatchev und Rinsland* (1995) und *Rinsland et al.* (2000) ist bekannt, dass aus einem individuellen FTIR-Spektrum die CO-Gesamtsäule mit einer Genauigkeit von $\pm 2.5 \%$ bestimmt werden kann. Da am Tag durchschnittlich 7.1 Gesamtsäulen-Messungen in Garmisch und auf der Zugspitze durchgeführt werden, kann ein Tagesmittelwert der Gesamtsäule mit einer Genauigkeit von $\approx 1 \%$ (d. h. $2.5 \% / \sqrt{7.1} = 0.94 \%$) bestimmt werden. Die Tag-zu-Tag-Variabilität der Gesamtsäule von CO ist in der Größenordnung von ca. 10 % (*Sussmann und Buchwitz*, 2005). Mit durchschnittlich 7 Messtagen pro Monat für die Stationen Zugspitze und Garmisch ergibt sich daraus eine Genauigkeit von 3.78 % für das Monatsmittel der CO-Gesamtsäule (d. h. $10 \% / \sqrt{7} \approx 3.78 \%$). Unter der Annahme der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung folgt daraus für die differenzielle

CO-Teilsäule in Monatsmitteln eine Genauigkeit von $\sqrt{(3.78 \%)^2 + (3.78 \%)^2} \approx 5.35 \%$.

4.3 Variabilität in unterschiedlichen Höhen

4.3.1 Teilsäulen-Zeitserien

Durch das vorgestellte Inversionsverfahren wird die CO-Konzentration in drei aufeinanderfolgenden Höhenbereichen (Schichten) der Erdatmosphäre gemessen. Die daraus resultierenden Teilsäulen werden zur Vereinfachung nach ihren Massenschwerpunkthöhen benannt. Dies sind die 1.85 km - Teilsäule (Schicht von 0.75 - 2.96 km), die 5.5 km - Teilsäule (Schicht von 2.96 - 8.61 km) und die 14.17 km - Teilsäule (Schicht von 8.61 - 29.33 km). Eine Teilsäule misst die CO-Variabilität integral über die definierten Schichten. Deren Massenschwerpunkthöhe besagt jedoch, welcher atmosphärischen Höhe die Messung am ehesten entsprechen würde. Abbildung 4.3 zeigt die drei CO-Teilsäulen als Zeitserie von Monatsmittelwerten. Hierbei werden die unterschiedlichen Jahre durch farbige Linien gekennzeichnet. Die 5.5 km - und 14.7 km - Teilsäulen-Zeitserien werden durch die PCOL-Inversion aus den FTIR-Messungen auf der Zugspitze abgeleitet und erstrecken sich von 1995 bis 2007. Die Zeitserie der 1.85 km - Teilsäule wird durch differenzielle Spektrometrie aus zeitgleichen FTIR-Messungen in Garmisch und auf der Zugspitze berechnet und umfasst den Zeitraum von 2004 bis 2007.

Die genannten drei Höhenbereiche sind geeignet, um die vertikale Variabilität von CO zu erforschen.

1. Die 1.85 km - Teilsäule (0.75 - 2.96 km) misst CO integral vom Boden bis zur Höhe der Zugspitze. Dadurch wird die CO-Konzentration in der planetaren Grenzschicht vollständig erfasst. Dies ermöglicht die Untersuchung des regionalen und europaweiten Transports von anthropogenen Emissionen in der planetaren Grenzschicht.
2. Die 5.5 km - Teilsäule (2.96 - 8.61 km) reflektiert CO in der freien Troposphäre. Die obere Grenze von 8.61 km liegt deutlich unterhalb der durchschnittlichen Tropopausenhöhe in Garmisch von 11.25 km. Dadurch ist die Messung nicht von der saisonalen Variation der Tropopause verfälscht. Diese CO-Teilsäule ermöglicht die Untersuchung des Ferntransports von Schadstoffen in der Atmosphäre (Einfluss von Großflächenbränden).
3. Die 14.7 km - Teilsäule (8.61 - 29.33 km) liegt sowohl in der Tropo- als auch Stratosphäre. Dadurch kann bereits der Einfluss der Oxidation von CH_4 erfasst werden, die bei ca. 30 km ihre maximale Intensität erreicht (Solomon *et al.*, 1985). Außerdem ist es möglich, durch den Vergleich mit der vorherigen

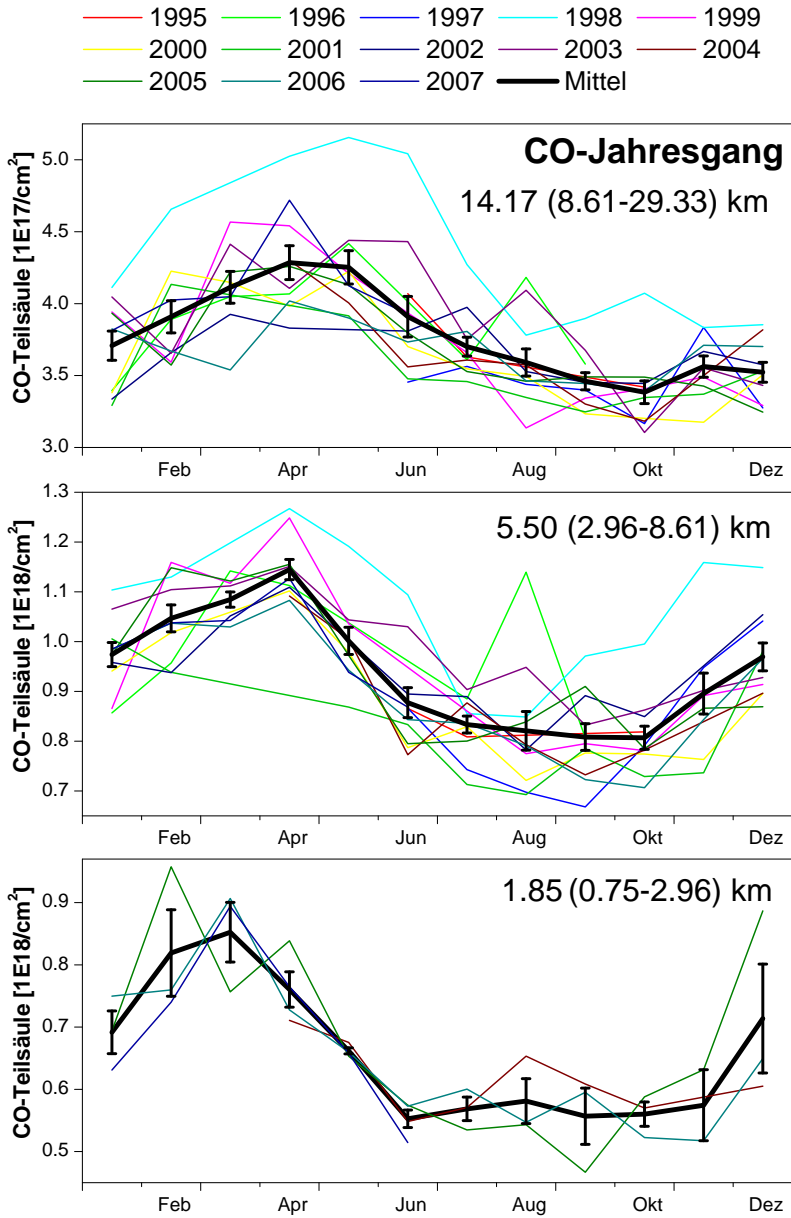


Abbildung 4.3: CO-Teilsäulen 0.75 - 1.96 km, 2.96 - 8.16 km und 8.61 - 29.33 km als Monatsmittel (farbige Linien). Die schwarze Linie ist der mittlere Jahresgang (Mittel der farbigen Linien). Fehlerbalken zeigen das 68 %-Konfidenzintervall der mehrjährigen Monatsmittel.

Teilsäule zu untersuchen, wie sich Schadstoffe beim Ferntransport vertikal in der Atmosphäre verteilen.

Die schwarzen Linien in Abbildung 4.3 zeigen die mittleren Jahresgänge von CO in den unterschiedlichen Schichten (berechnet durch Mittelung der farbigen Linien). Obwohl CO eine starke Jahr-zu-Jahr-Variabilität aufweist (vergleiche die Variabilität der farbigen Linien), können die mittleren Jahresgänge auf Grund der langen Zeitserie genau bestimmt werden. Dies wird durch die Fehlerbalken gezeigt, welche den statistischen Fehler von 68 % für jeden Monat des mittleren Jahresgangs angeben. Dieser Fehler ist auch als Standardfehler des Mittelwerts bekannt und zeigt, wie genau jeder dieser Mittelwerte unter der gegebenen Jahr-zu-Jahr-Schwankung bestimmt werden kann. Der Fehlerbalken für den Januarwert des mittleren Jahresgangs in der 5.5 km - Teilsäule ergibt sich beispielsweise durch folgende Formel: σ / \sqrt{n} . Die Standardabweichung σ wird dabei aus den $n = 10$ Januar-Mittelwerten der Zeitserie bestimmt. Die obige Formel besagt, dass mit einer längeren Zeitserie n der Fehler sinkt und mit der Zunahme der Jahr-zu-Jahr-Schwankung σ ansteigt. Tabelle 4.3 zeigt, dass dieser Fehler durch die natürliche Jahr-zu-Jahr-Variabilität der CO-Konzentration und der limitierten Anzahl FTIR-Messungen pro Monat dominiert ist, nicht aber durch die Präzision der FTIR-Messungen.

4.3.2 Mittlere Jahresgänge

Durch die mittleren Jahresgänge der CO-Teilsäulen kann die CO-Konzentration in den unterschiedlichen atmosphärischen Höhen, gemittelt über viele Jahre, erforscht werden. Im Folgenden wird gezeigt, dass diese Messungen gute Übereinstimmungen mit vorherigen Studien und Modellrechnungen aufweisen.

Um die unterschiedlichen mittleren Jahresgänge der CO-Teilsäulen zu vergleichen, muss stets die Dicke der zu Grunde liegenden Teilsäule mitberücksichtigt werden. Diese Schwierigkeit wird umgangen, indem die mittleren Jahresgänge in die Größe Teilsäulen-VMR³ umgerechnet werden. Diese Größe betrachtet das Mischungsverhältnis in einer Teilsäule und ist somit unabhängig von deren absoluten Anzahl CO-Moleküle. Der Wert in der Größe Teilsäulen-VMR entspricht am ehesten einer direkten Messung von CO bei der Massenschwerpunktshöhe der Teilsäule. Dieser Zusammenhang ermöglicht im Folgenden den direkten Vergleich mit Flugzeugmessungen und Modellrechnungen. Die Umrechnung in die neue Größe erfolgt bereits auf Basis der einzelnen FTIR-Messungen. Jede individuelle Messung der CO-Teilsäule wird hierbei durch die dazugehörige Luftmasse dividiert, und erst nachfolgend Monatsmittel und der mittlere Jahresgang bestimmt. Die Fehlerbalken in Abbildung 4.4 beschreiben, wie zuvor den Standardfehler von 68 % für die Monatswerte der mittleren CO-Jahresgänge.

³Die Größe Teilsäulen-VMR ist nicht mit der Größe NVMR zu verwechseln, die im Vergleich der Regularisierungen verwendet wurde.

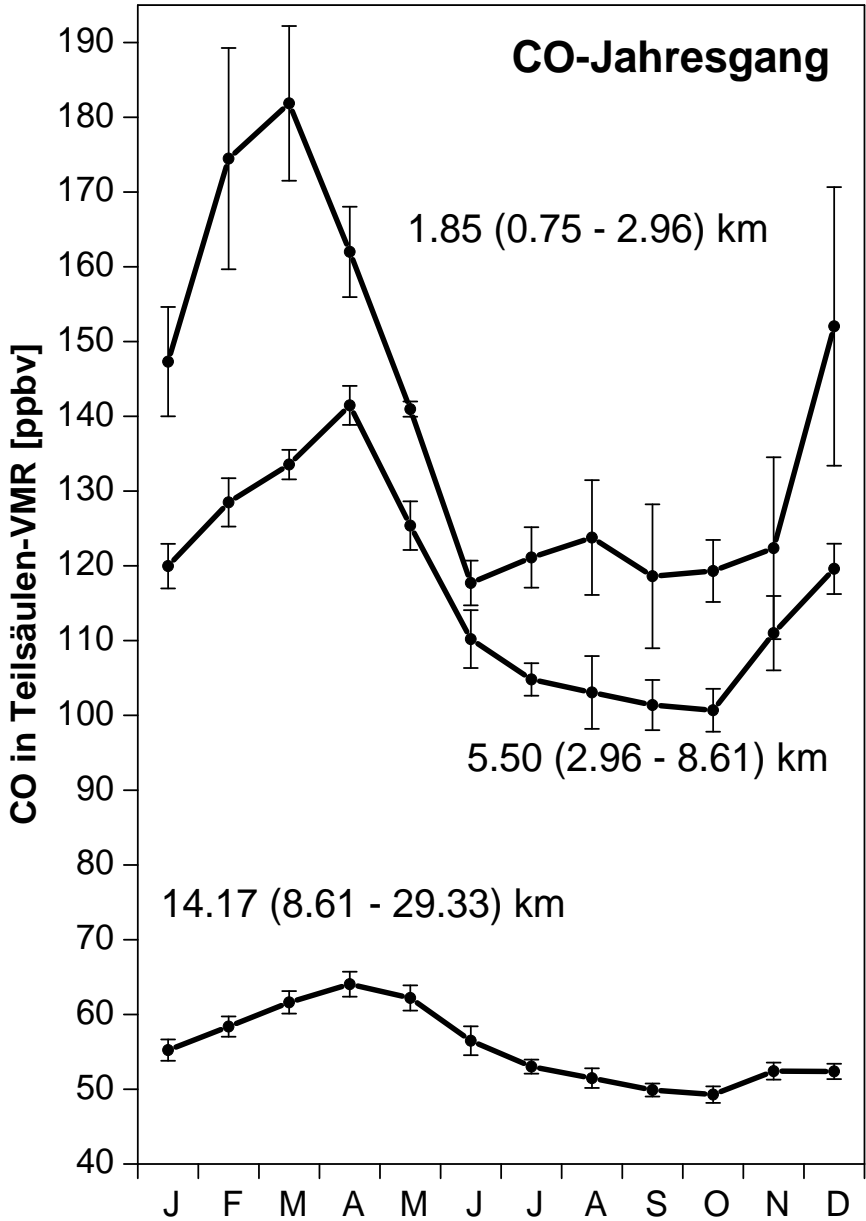


Abbildung 4.4: Mittlerer Jahresgang der CO-Teilsäulen 0.75 - 2.96 km, 2.96 - 8.61 km und 8.61 - 29.33 km in Teilsäulen-VMR. Fehlerbalken zeigen das 68 %-Konfidenzintervall der mehrjährigen Monatsmittel.

Die wesentlichen Kenngrößen der mittleren Jahresgänge von CO in den unterschiedlichen Teilsäulen werden in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Es werden das Maximum und Minimum (ppbv), die Amplitude (ppbv) und die Modulation (%) des mittleren Jahresgangs jeder Teilsäule berechnet. Zusätzlich wird noch ein mittlerer Jahreswert für jede Teilsäule angegeben (Mittelwert aller Monatswerte der Zeitserie). Die Amplitude ist die Differenz zwischen dem Maximum und Minimum dividiert durch Zwei. Die Modulation ist definiert als die Amplitude in Prozent vom mittleren Jahreswert einer Teilsäule. Jeder Wert in Tabelle 4.4 ist mit einem statistischen Fehler des Mittelwerts, aber zusätzlich auch mit einem direktionalen Smoothingfehler gegeben, der die Sensitivität des FTIR-Spektrometers berücksichtigt.

Tabelle 4.4: Kenngrößen des CO-Jahresgangs in der Troposphäre. Mehrjährige Monatsmittel mit Standardfehler und direktonalem Smoothingfehler. Die Amplitude ist die Differenz zwischen Maximum und Minimum dividiert durch Zwei, und die Modulation ist die Amplitude in Prozent vom Jahresmittel.

Höhen- region [km]	Massen- schwer- punkt [km]	Massen- schwer- punkt [hPa]	Monats- max [ppbv]	Monats- min [ppbv]	Jahres- mittel [ppbv]	Jahres- ampli- tude [ppbv]	Jahres- modu- lation [%]
(0.75- 2.96)	1.85	816.02	März 182 ± 10 +0	Juni 118 ± 3 -1	140 ± 3 -1	32 ± 5 +0	23 ± 4 +0
(2.96- 8.61)	5.50	511.71	April 141 ± 3 +1	Okt 101 ± 3 +0	117 ± 1 +1	20 ± 2 +1	17 ± 2 +0
(8.61- 29.33)	14.17	130.05	April 64 ± 2 -3	Okt 49 ± 1 -1	56 ± 0 -1	7.5 ± 1 -1	13 ± 2 -1

Der mittlere Jahresgang von CO in den unterschiedlichen Höhen zeigt eine gute Übereinstimmung mit vorherigen Studien und Modellrechnungen. Die in den Arbeiten von *Rinsland et al.* (1998, 1999, 2000, 2002) abgeleiteten troposphärischen CO-Teilsäulen der nördlichen Hemisphäre zeigen einen konsistenten asymmetrischen Jahresgang von troposphärischem CO mit einem Maximum im März/April und einem Minimum im September. Die mittleren Teilsäulen-Jahresgänge der vorliegenden Arbeit unterliegen der gleichen Saisonalität. Dies wird von Abbildung 4.4 gezeigt und findet sich ebenfalls in den Werten von Tabelle 4.4 wieder. Außerdem zeigt Tabelle 4.4, dass die Amplitude und die Modulation des mittleren Jahresgangs von CO in der Troposphäre mit steigender Höhe signifikant abnimmt. Dies bestätigt die Studie von *Zhao et al.* (1997). Die Modellstudie von *Pfister et al.* (2004) analysierte die CO-Konzentration über Europa und führte vertikal aufgelöste Simulationen mit dem globalen Chemie-Transport-Modell MOZART-2⁴ von April 2000 bis

⁴Model for Ozone and Related Chemical Tracers Version 2

März 2001 durch. Aus den Berechnungen konnte eine Abschätzung der Amplitude des mittleren CO-Jahresgangs über Europa in unterschiedlichen Höhen abgeleitet werden (± 30 ppbv bei 800 hPa und ± 20 ppbv bei 500 hPa). Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Messungen dieser Arbeit. Die Amplituden des mittleren CO-Jahresgangs aus FTIR-Messungen sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst und ergeben 32 ppbv bei 816.02 hPa (1.85 km), 20 ppbv bei 511.71 hPa (5.5 km) und 7.5 ppbv bei 139.06 hPa (14.7 km).

Nachfolgend soll die Berechnung des direktionalen Smoothingfehlers in Tabelle 4.4 beschrieben werden. Dieser Fehler zeigt, inwiefern das Inversionsverfahren die Variabilität von CO in den verschiedenen Teilsäulen unter- oder überschätzt. Der direktionale Smoothingfehler wird als hochaufgelöstes Profil für jede einzelne Messung berechnet und über Fehlerfortpflanzung bis zu den endgültigen Teilsäulen der Monatsmittel übertragen. Zur Abschätzung dieses Fehlers wird für jedes Spektrum das abgeleitete Profil \hat{x} als wahr angenommen, und mit Hilfe der dazugehörigen hochaufgelösten Averaging-Kernel-Matrix (Rodgers und Connor, 2003) ein geglättetes Profil berechnet $x_{gl} = A(\hat{x} - x_a) + x_a$. Hierbei bezeichnet x_a das verwendete Apriori-Profil. Die Differenz zwischen diesen zwei Profilen wird als Smoothingfehler definiert $x_{gl} - \hat{x}$ und zeigt, in welchem Höhenbereich das Inversionsverfahren Variabilitäten unter- oder überschätzt.

4.3.3 Vergleich mit Flugzeugmessungen

Die Messungen dieser Arbeit lassen sich direkt mit den Ergebnissen der Studie von Fischer *et al.* (2006) vergleichen. Diese Arbeit analysierte die saisonale und latitudinale Variabilität von CO über Europa. Im Laufe des SPURT⁵-Projekts wurden vertikale CO-Profile zwischen 2002 und 2003 aus Flugzeugmessungen abgeleitet und mit den Berechnungen des Chemie-Transport-Modells MATCH⁶ verglichen. Die Flugzeugmessungen wurden unterteilt in subtropische Profile ($< 40^\circ$ N), Profile in mittleren Breiten (ca. 54° N) und Profile in höheren Breiten ($> 65^\circ$ N) und zusätzlich nach den Jahreszeiten Frühling (März/April/Mai), Sommer (Juni/Juli/August), Herbst (September/Oktober/November) und Winter (Dezember/Januar/Februar) gruppiert. Um den Jahresgang von CO zu analysieren, fokussierten sich Fischer *et al.* (2006) auf die 5.5 km - Höhe, welche zum einen nicht durch lokale Verschmutzung betroffen ist, und zum anderen nicht direkt von stratosphärischem CO beeinflusst wird.

Folglich ist die von Fischer *et al.* (2006) untersuchte CO-Konzentration direkt vergleichbar mit der 5.5 km - Teilsäule der vorliegenden Arbeit. Tabelle 4.5 vergleicht die Saisonalität in der 5.5 km - Teilsäule, die aus FTIR-Messungen auf der Zugspitze abgeleitet ist, mit den Ergebnissen der Flugzeugmessungen von Fi-

⁵Spurenstofftransport in der Tropopausenregion

⁶Multi-scale Atmospheric Transport and Chemistry model

scher et al. (2006, Tabelle 2). Auf Grund der großen Anzahl Messungen können die Quartal-Mittelwerte von CO aus den FTIR-Messungen mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. In Tabelle 4.5 werden diese zusammen mit einem Fehler von $3\sigma/\sqrt{n}$ angegeben und entsprechen somit einer 99.7 %-Konfidenz.

Tabelle 4.5: Jahresgang von CO in 5.5 km Höhe, in Größe VMR (ppbv): FTIR- versus Flugzeugmessungen von troposphärischem CO (*Fischer et al.*, 2006)

	Mittelwert \pm stat. Fehler (3 mal SD des Mittelwerts) von FTIR	Profil-zu-Profil-Variabilität: FTIR (SD der einzelnen Messungen)	Mittelwert der Flugzeugmessungen ¹	Profil-zu-Profil-Variabilität: Flugzeug (SD der einzelnen Messungen ¹)
Frühling	133.0 \pm 2.2	12.1	127	10
Sommer	107.1 \pm 3.2	15.2	106	22
Herbst	103 \pm 2.5	13.4	104	17
Winter	125.8 \pm 2.7	13.5	131	16

¹ Der Arbeit von *Fischer et al.* (2006, Tabelle 2) entnommen.

Die folgenden Erkenntnisse können aus Tabelle 4.5 gewonnen werden:

1. Die Standardabweichung der individuellen FTIR-Messungen ist in guter Übereinstimmung mit der Standardabweichung, die aus den individuellen Flugzeugmessungen von *Fischer et al.* (2006) berechnet wurde (vergleiche Spalte 2 und 4). Dies zeigt, dass die FTIR-Messungen in der Lage sind, die natürliche Variabilität von CO in der 5.5 km - Höhe korrekt zu bestimmen.
2. Die FTIR-Messungen zeigen mit einer 99.7 %-Konfidenz, dass die CO-Konzentration in der Höhe von 5.5 km im Frühling ihr Maximum annimmt. Dies ist konsistent zu früheren Studien (*Rinsland et al.*, 1998, 1999, 2000, 2002).
3. Im Gegensatz dazu zeigen die Flugzeugmessungen von *Fischer et al.* (2006) ein Maximum der CO-Konzentration im Winter. Dies steht im deutlichen Widerspruch zu den vorherigen Studien und den Messungen dieser Arbeit.

Die Simulationen des MATCH-Modells in *Fischer et al.* (2006) zeigen den gleichen (falschen) Jahresgang der Quartal-Mittelwerte. Die Modellergebnisse wurden jedoch in der Periode von Juni 2001 bis Februar 2004 nur für die Tage ausgewertet, an denen auch Flugzeugmessungen existierten. Dies lässt vermuten, dass weder die Flugzeugmessungen von schlechterer Qualität noch die Modellrechnungen falsch sind, sondern nur das Ensemble der Flugzeugprofile zu klein ist, um einen signifikanten Quartal-Mittelwert zu bestimmen. Tabelle 1 in *Fischer et al.* (2006) zeigt keinen Standardfehler der Mittelwerte, sondern lediglich die Standardabweichung der individuellen Flugzeugprofile. Dies ist kein Maß für die Unsicherheit der Mittelwerte.

4.3.4 Anthropogener Einfluss und Oxidation von CH₄

Erstmalig werden in dieser Arbeit die nachfolgenden Befunde signifikant durch Messungen bewiesen. Im Folgenden werden diese als FTIR-Ergebnisse bezeichnet und nach ihren Nummern referenziert.

1. Die Asymmetrie des mittleren Jahresgangs von troposphärischem CO nimmt mit steigender Höhe ab.
2. Das Maximum des mittleren Jahresgangs von troposphärischem CO verschiebt sich mit steigender Höhe gegen die Sommermonate.
3. In den Monaten Februar und März ist CO in der Grenzschicht gegenüber der freien Troposphäre stark erhöht.

Abbildung 4.5a zeigt den mittleren Jahresgang von CO für die 1.85 km -, 5.5 km - und 14.17 km - Teilsäulen in Prozent vom jeweiligen mittleren Jahreswert. In dieser prozentualen Darstellung wird deutlich, wie sich der mittlere Jahresgang von CO mit steigender Höhe verändert.

Die FTIR-Ergebnisse 1. und 2. leiten sich direkt aus Abbildung 4.5a ab. Hierzu muss das Verhältnis der Absolutwerte von Maximum und Minimum sowie das zeitliche Auftreten der Maxima der mittleren Jahresgänge von CO in den unterschiedlichen Höhen verglichen werden. FTIR-Ergebnis 1. ergibt sich durch den Vergleich von Spalte 4 und 5 in Tabelle 4.6. Das Maximum des mittleren Jahresgangs von CO in der Grenzschicht ist absolut betrachtet deutlich größer als das Minimum. Mit steigender Höhe wird die Differenz zwischen den Absolutwerten von Maximum und Minimum kleiner. Dies führt zu einer Abnahme der Asymmetrie des mittleren Jahresgangs von CO in den höheren atmosphärischen Schichten.

Abbildung 4.5b zeigt den Gradienten des mittleren Jahresgangs zwischen den aufeinanderfolgenden Teilsäulen 1.85 - 5.5 km und 5.5 - 14.7 km. Der Gradient wird berechnet, indem zuerst die Differenz der mittleren Jahresgänge von aufeinanderfolgenden Teilsäulen gebildet wird. Diese Differenz wird danach durch den vertikalen Abstand der Massenschwerpunkte beider Teilsäulen dividiert. Der Gradient hat somit die Einheit ppbv/km und zeigt, wie sich das CO-Konzentrationsprofil im Laufe des Jahres verformt. Die Fehlerbalken in Abbildung 4.5 zeigen die 68 %-Fehler-Konfidenz der Monatsmittelwerte. FTIR-Ergebnis 3. leitet sich direkt aus Abbildung 4.5b ab. CO ist in der Grenzschicht in den Monaten Februar und März deutlich erhöht gegenüber der freien Troposphäre.

Die wesentlichen Kenngrößen aus Abbildung 4.5 werden in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Für jede Teilsäule wird die maximale und minimale Abweichung vom jeweiligen mittleren Jahreswert in Prozent gegeben. Außerdem wird der maximale und minimale Gradient zwischen den aufeinanderfolgenden Teilsäulen 1.85 - 5.5 km und 5.5 - 14.7 km präsentiert.

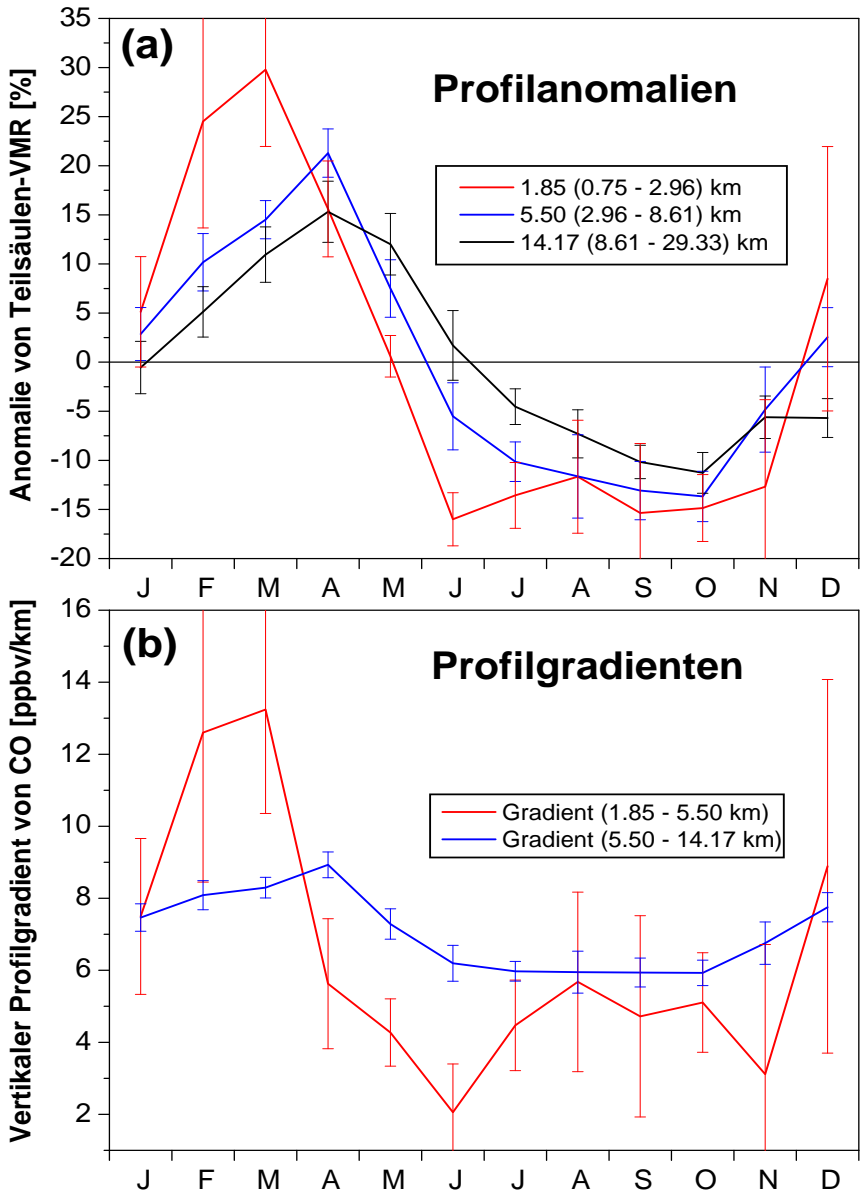


Abbildung 4.5: (a) mittlerer Jahresgang von CO für die Teilsäulen 0.75 - 2.96 km, 2.96 - 8.61 km und 8.61 - 29.33 km. Prozentuale Abweichung vom mehrjährigen Jahresmittelwert in VMR. (b) mittlerer CO-Jahresgang des Gradienten von den benachbarten Teilsäulen 1.85 - 5.5 km und 5.5 - 14.17 km. Fehlerbalken zeigen das 68 %-Konfidenzintervall der mehrjährigen Monatsmittel.

Tabelle 4.6: Asymmetrie und vertikaler Gradient des mittleren Jahresgangs von CO in der Troposphäre. Mehrjährige Monatsmittel mit Standardfehler.

Höhenregion [km]	Massenschwer- punkt [km]	Massenschwer- punkt [km]	Max. Abweich- ung vom Säulen- mittel [%]	Min. Abweich- ung vom Säulen- mittel [%]
0.75 - 2.96 km	1.85	816.02	29.78 ± 74	-16.00 ± 2.1
2.96 - 8.61 km	5.50	511.71	21.29 ± 2.2	-13.67 ± 2.5
8.61 - 29.33 km	14.17	130.05	15.31 ± 3.0	-11.27 ± 2.0
Höhenregion [km]	Massenschwer- punkt [km]	Massenschwer- punkt [hPa]	Max. Gradient [ppbv/km]	Min. Gradient [ppbv/km]
0.75 - 2.96 km- 2.96 - 8.61 km	1.85 - 5.50	816.02 - 511.71	13.2 ± 2.9 (März)	2.1 ± 1.3 (Juni)
2.96 - 8.61 km- 8.61 - 29.33 km	5.50 - 14.17	511.71 - 130.05	8.9 ± 0.4 (April)	5.9 ± 0.4 (Oktober)

Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit der Arbeit von *Pfister et al.* (2004). Aus diesen Modellrechnungen können geophysikalische Erklärungen für die Ergebnisse der FTIR-Messungen abgeleitet werden. Die Studie von *Pfister et al.* (2004) ergab Folgendes:

- a) In Europa wird die CO-Konzentration der bodennahen Luftschichten hauptsächlich durch den Transport von regionalen und europäischen Luftverschmutzungen bestimmt. Der Einfluss dieser regionalen CO-Quellen nimmt jedoch mit steigender Höhe in der Grenzschicht extrem schnell ab.
- b) In der freien Troposphäre wird die CO-Konzentration durch CO-Quellen in Asien und Nordamerika beeinflusst. Dies begründet sich durch den Transport entlang der Westwindzone.
- c) Mit steigender Höhe in der freien Troposphäre verlieren die CO-Quellen aus Asien und Nordamerika an Bedeutung, und die CO-Konzentration wird immer mehr durch die Zerlegung von CH₄ bestimmt. Diese ist auf Grund der Sonneneinstrahlung im Sommer maximal.

Modellergebnis a) ermöglicht die Deutung des 3. FTIR-Ergebnisses. Der starke Gradient zwischen der Grenzschicht und der freien Troposphäre in Abbildung 4.5b wird durch regionale und europäische Verschmutzungen verursacht, die in den Wintermonaten maximal sind.

Die Modellergebnisse a) und c) ergeben eine Deutung für das 2. FTIR-Ergebnis. Mit steigender Höhe verschiebt sich das Maximum des mittleren Jahresgangs von CO zu den Sommermonaten, weil mit steigender Höhe die Oxidation von CH₄

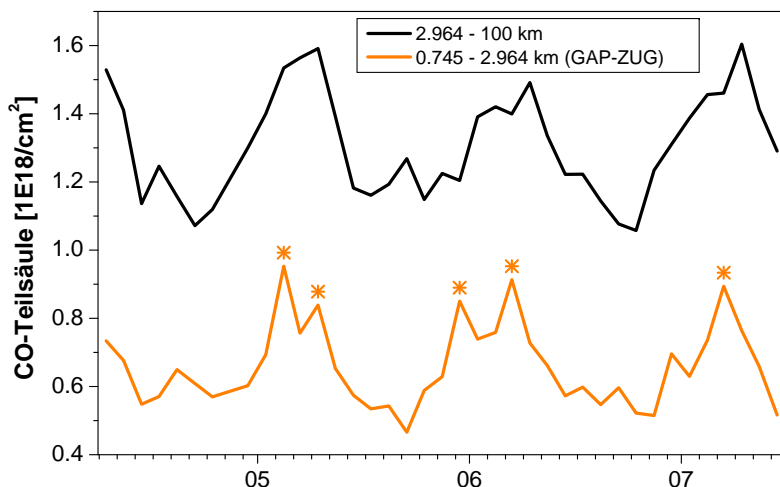


Abbildung 4.6: CO-Teilsäulen in Monatsmitteln. CO in der Grenzschicht (orange) im Vergleich zu CO in der freien Troposphäre (schwarz). Sterne kennzeichnen Erhöhungen, die durch regionalen und europaweiten Ferntransport verursacht werden.

gegenüber allen anderen Quellen von CO dominiert. Diese photochemische CO-Quelle ist im Sommer auf Grund der intensiven Sonneneinstrahlung maximal.

Das Modellergebnis c) gibt eine Erklärung für das 1. FTIR-Ergebnis. Die Asymmetrie des Jahresgangs von CO nimmt mit steigender Höhe ab, weil in größeren Höhen der asymmetrische Einfluss von Luftverschmutzungen auf die CO-Konzentration abnimmt (maximal in der ersten Jahreshälfte), und CO immer mehr durch Oxidation von CH_4 bestimmt wird.

Abbildung 4.6 zeigt CO-Teilsäulen von April 2004 bis Juli 2007. CO in der Grenzschicht (745 m - 2964 m ü. NN, orange Kurve) wird mit CO in der freien Troposphäre (2964 m - 100 km ü. NN, schwarze Kurve) verglichen. Starke Erhöhungen von CO in der Grenzschicht sind in Abbildung 4.6 mit Sternchen gekennzeichnet. Diese Erhöhungen, relativ zur mittleren Säule (von $1.32 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$), erreichen bis zu 44 % im Februar 2005, 27 % im April 2005, 28 % im Dezember 2005, 39 % im März 2006 und 37 % im März 2007. Aus Abbildung 4.6 wird deutlich, dass die Erhöhungen nicht in der freien Troposphäre ausgeprägt sind. Da die Zeitserie in Monatsmitteln dargestellt ist, kann geschlossen werden, dass die Dauer dieser Erhöhungen weniger als einen Monat beträgt.

Höchstwahrscheinlich sind diese Erhöhungen auf regionalen und europaweiten Ferntransport von Verunreinigungen in der Grenzschicht zurückzuführen. Diese Interpretation ist in guter Übereinstimmung mit den Modellrechnungen von Philipona *et al.* (2004). Diese besagen, dass die CO-Konzentration in Europa nahe der Oberflä-

che durch regionalen und europaweiten Transport von Verunreinigungen dominiert ist. Außerdem wird die Interpretation durch CO-Tracer-Berechnungen des FLEX-PART⁷-Modells gestützt, die für das Schneefernerhaus (2650 m ü. NN) von 2000 bis 2005 angefertigt wurden. Diese besagen, dass 70 - 90 % der CO-Konzentration auf der Zugspitze durch Transport von europäischen Verschmutzungen verursacht wird (*Schlager und Huntrieser*, 2006).

4.3.5 Einfluss von Großflächenbränden

In den Jahren 1995 bis 2008 haben große Waldbrände mehrmals dazu geführt, dass die atmosphärische CO-Konzentration in der gesamten nördlichen Hemisphäre für Monate stark erhöht war. Die Studien von *Yurganov et al.* (2004, 2005) haben gezeigt, dass die Auswirkungen dieser Waldbrände deutlich in FTIR-Langzeitserien der CO-Gesamtsäule nachweisbar sind. Mit der verbesserten vertikalen Auflösung, welche durch die Methode dieser Arbeit erzielt wird, kann erstmalig analysiert werden, wie die troposphärische CO-Konzentration in unterschiedlichen Höhen von diesen Waldbränden beeinflusst wird. Auf Grund der starken Saisonalität von CO ist dieser Einfluss jedoch nicht offensichtlich zu erkennen. Daher müssen zur weiteren Analyse die Zeitserien zuerst von ihrem Jahresgang befreit werden.

In dem vorherigen Kapitel wird analysiert, welche Eigenschaften CO gemittelt über mehrere Jahre aufweist. Die Länge der Zeitserie ist hierbei nur von Bedeutung, um die Genauigkeit der mittleren Aussagen über CO zu verbessern (bisher wurden alle Jahre der Zeitserie zusammengefügt, um einen mittleren Jahresgang von CO zu berechnen). Genauso interessant ist aber auch, wie die einzelnen Jahre der Zeitserie von einem solchen mittleren Jahresgang abweichen. Dies kann auf einfache Weise analysiert werden, indem jedes Jahr der CO-Zeitserie durch den mittleren Jahresgang von CO normiert wird (Monatsmittelwert eines Jahres/Monatsmittelwert des mittleren Jahresgangs). Diese Darstellung wird im Folgenden als Zeitserie von Anomalien bezeichnet und macht den Einfluss von großen Waldbränden auf die atmosphärische CO-Konzentration sichtbar.

Abbildung 4.7 zeigt die Anomalien-Zeitserie von CO für die Gesamtsäule, die 5.5 km - und die 14.7 km - Teilsäulen in Monatsmitteln, die aus den FTIR-Messungen auf der Zugspitze abgeleitet werden. Die Textmarken kennzeichnen besonders starke Anomalien, die durch Waldbrände verursacht wurden. Jede Teilsäule wird durch ihren jeweiligen mittleren Jahresgang normiert. In die Berechnung dieser mittleren Jahresgänge sind nur Jahre einbezogen, in denen bekannterweise wenig Waldbrandaktivität stattgefunden hat (siehe *Yurganov et al.*, 2004, 2005). Dies bewirkt, dass die mittleren Jahresgänge repräsentativ für die ungestörte Hintergrundvariation von CO sind und somit der Einfluss von Waldbränden auf die CO-Konzentration erkennbar

⁷Langrangian Particle Dispersion Model

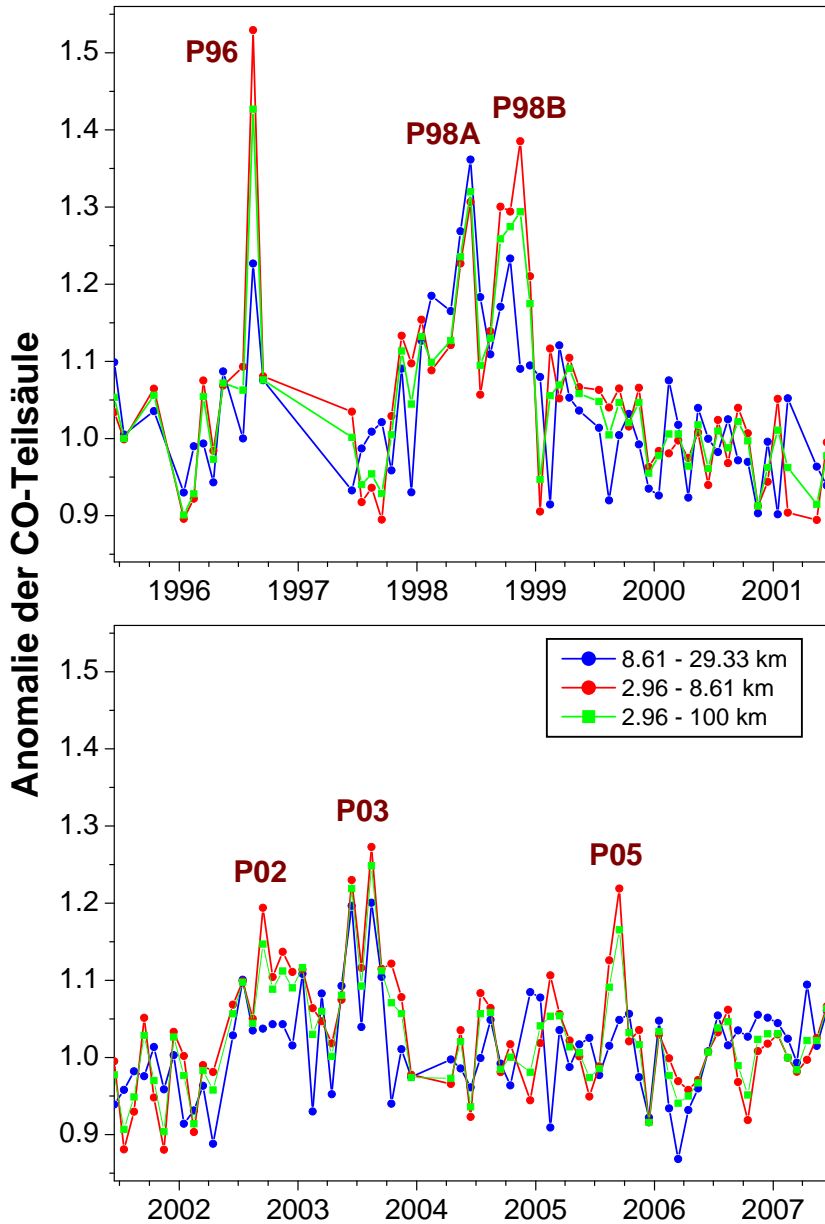


Abbildung 4.7: Teilsäulen von CO in Monatsmitteln, normiert durch ihren jeweiligen mittleren Jahresgang. Die benachbarten CO-Teilsäulen 5.5 km (2.96 - 8.61 km) und 14.7 km (8.61 - 29.33 km) werden mit der Gesamtsäule 7.8 km (2.96 - 100 km) verglichen. Starke Anomalien sind durch Textmarken gekennzeichnet.

Tabelle 4.7: Höhenaufgelöste Anomalien des mittleren Jahresgangs von CO. Anomalien der Gesamtsäule, 5.5 km - Teilsäule und 14.7 km - Teilsäule werden verglichen. Identifizierte Quellregionen (Waldbrände) werden mit der Literatur-Referenz angegeben

Anomalie	Gesamt- säule [%]	5.5 km - Teilsäule [%]	14.7 km - Teilsäule [%]	Monat	Mögliche Quellregion (Waldbrände)
P96	43	53	23	AUG	–?–
P98A	32	31	36	JUN	Indonesien ^{1,4}
P98B	30	39	9	NOV	Kanada und Russland ^{1,3}
P02	14	20	4	SEP	Westrussland ⁵
P03	25	27	20	AUG	Süd-Ostrussland ⁵
P05	17	22	5	SEP	–?–

¹ Yurganov et al. (2004)

² Yurganov et al. (2005)

³ Forster et al. (2001)

⁴ Duncan et al. (2003)

⁵ Edwards et al. (2004)

wird. Tabelle 4.7 vergleicht die Stärke der Anomalien für unterschiedliche Höhen und gibt die aus der Literatur bekannten Quellregionen der Waldbrände an.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit den Studien von Yurganov et al. (2004, 2005) verglichen. Um einen direkten Vergleich mit diesen zu ermöglichen, wird die erste Hälfte der Zeitserie von 1995 - 2002 in Abbildung 4.7 durch den mittleren Jahresgang normiert, der sich aus den Messungen von 1996 - 2002 ohne das Jahr 1998 berechnet. Die zweite Hälfte der Zeitserie von 2002 - 2008, in Abbildung 4.7, wird durch den mittleren Jahresgang normiert, der sich aus den Messungen zwischen März 2000 und Februar 2002 ergibt. In Abbildung 4.7 und Tabelle 4.7 wird deutlich, dass sich die unterschiedlichen Anomalien in ihrer vertikalen Ausprägung stark unterscheiden. Die folgenden Ergebnisse werden aus den FTIR-Messungen abgeleitet und nachfolgend als Anomalie-Ergebnisse bezeichnet.

1. Die Anomalien P96, P98B, P02 und P05 sind in der 5.5 km - Teilsäule sehr stark, in der 14.7 km - Teilsäule aber nur schwach (oder überhaupt nicht) ausgeprägt.
2. Die Anomalie P03 ist in der 5.5 km - als auch in der 14.7 km Teilsäule stark ausgeprägt.
3. Die Anomalie P08A ist für die gesamte Zeitserie einzigartig, denn in diesem Fall ist die Anomalie bei 14.7 km stärker ausgeprägt als in der 5.5 km - Teilsäule (Gegensätzlich zu allen anderen Anomalien der Zeitserie).

Durch den Vergleich von In-situ-Bodenmessungen und Gesamtsäulen-Messungen von FTIR-Stationen in der nördlichen Hemisphäre konnte die Arbeit von *Yurganov et al.* (2004) nachweisen, dass CO-Anomalien durch Waldbrände in der Grenzschicht generell stärker ausgeprägt sind als in der freien Troposphäre. Diese Information wurde aus dem Höhenunterschied der Stationen abgeleitet. Da diese Studie nur FTIR-Gesamtsäulen-Messungen betrachtete, konnte jedoch nicht analysiert werden, ob sich diese Abnahme der CO-Anomalien innerhalb der freien Troposphäre fortsetzt. Die Anomalie-Ergebnisse 1. und 2. ergänzen die Arbeit von *Yurganov et al.* (2004) und zeigen, dass sich die starke Abnahme der CO-Anomalien mit steigender Höhe in der freien Troposphäre fortsetzt. Hierzu wird z. B. die Anomalie P98B in Abbildung 4.7 betrachtet, die eine kontinuierliche Abnahme mit steigender Höhe (5.5 km, 7.8 km und 14.7 km) zeigt. Wie bereits oben erwähnt, sind die Daten in Abbildung 4.7 so aufbereitet, dass ein direkter Vergleich mit *Yurganov et al.* (2004) möglich ist. Abbildung 5 in *Yurganov et al.* (2004) zeigt für P98B die starke Abnahme der Anomalie in der Grenzschicht bis zur freien Troposphäre. Abbildung 4.7 ergänzt diese Grafik für die freie Troposphäre. Dieser vertikale Gradient ist auch in allen anderen Anomalien (P96, P02, P03 und P05) deutlich ausgeprägt. P98A bildet hier eine Ausnahme und wird später gesondert diskutiert.

Die Anomalie-Ergebnisse 1. und 2. ermöglichen die Ableitung einer weiteren Erkenntnis über die CO-Anomalien. Wie in Abbildung 4.7 und Tabelle 4.7 deutlich wird, scheint die Ausdehnung der CO-Anomalien generell bei 14.7 km zu enden. Hierzu werden die Anomalien P96, P98B, P02 und P05, die bei 14.7 km nur schwach oder überhaupt nicht ausgeprägt sind, betrachtet. Diese Erkenntnis ist neu und kann wie folgt interpretiert werden. Die mittlere Tropopausenhöhe für Garmisch liegt bei 11.25 km, und die Studie von *Brasseur et al.* (1999) hat gezeigt, dass die Zeitkonstante für den vertikalen Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre mehr als ein Jahr beträgt. Da jedoch die CO-Anomalien nur wenige Monate anhalten, ist hiernach eine Durchmischung in die Stratosphäre kaum möglich. Die vorliegende Arbeit zeigt somit, dass Luftverschmutzungen durch Waldbrände sich zwar in die freie Troposphäre erstrecken können, die Tropopause aber eine starke Barriere für eine Durchmischung in größere Höhen darstellt.

Anomalie-Ergebnis 3. ist in Bezug auf den atmosphärischen Transport am interessantesten, denn die Anomalie 98A zeigt den Transport des COs von der südlichen zur nördlichen Hemisphäre. Die Studie von *Yurganov et al.* (2004) hat gezeigt, dass die Anomalie 98A von In-situ-Bodenstationen nicht gemessen wurde. Lediglich die FTIR-Bergstationen Jungfraujoch und Zugspitze konnten diese Anomalie in gleicher Stärke detektieren (*Yurganov et al.*, 2004, Abbildung 4). Das bedeutet, die Anomalie 98A war im Gegensatz zu allen anderen nur in der freien Troposphäre ausgeprägt und hat sich nicht in die Grenzschicht vermischt. Diese Arbeit kann ergänzend hinzufügen, dass die Anomalie 98A bei 14.7 km sogar stärker ausgeprägt ist als bei 5.5 km. *Yurganov et al.* (2004) haben bereits vermutet, dass diese Anomalie nicht

von Großflächenbränden in der nördlichen Hemisphäre, sondern durch den hemisphärischen Transport von Luftverschmutzungen durch indonesische Waldbrände verursacht wurde. Aus den Studien von *Seiler* (1974) und *Notholt et al.* (2000) ist bekannt, dass der Transport zwischen den Hemisphären in der freien Troposphäre stattfindet. Die Vermutung von *Yurganov et al.* (2004) wird durch die Modellrechnung von *Duncan et al.* (2003) gestützt, die den CO-Transport von indonesischen Großflächenbränden zur nördlichen Hemisphäre im Detail untersuchte.

Die Anomalie P05 wurde in der vorliegenden Arbeit erstmalig diskutiert. Anhand dieser Anomalie können die Vorteile der vertikal aufgelösten CO-Zeitserie demonstriert werden. Das vertikale Störungsmuster von P05 ist in sehr guter Übereinstimmung mit P02 (siehe Tabelle 4.7). Beide Anomalien sind bei 5.5 km gleich stark ausgeprägt und zeigen nahezu den gleichen negativen vertikalen Gradienten zur 14.7 km - Höhe. Somit kann auf jeden Fall ein hemisphärischer Transport ausgeschlossen werden, und es handelt sich hierbei wahrscheinlich um die Auswirkungen eines Großflächenbrands in der nördlichen Hemisphäre.

4.4 Zusammenfassung und Ausblick

Bis heute können nahezu keine Informationen über die vertikale CO-Verteilung in der Troposphäre aus bodengebundenen FTIR-Messungen abgeleitet werden. Die Averaging-Kernels der Arbeiten von *Rinsland et al.* (1998, 1999, 2000, 2002) unterlagen starken Oszillationen, die sich über den gesamten Höhenbereich erstrecken. Diese Oszillationen signalisieren, dass die wahre atmosphärische CO-Variabilität durch das Inversionsverfahren in falschen Höhen wiedergegeben oder sogar vollständig gedämpft wird.

In dieser Arbeit kann zum ersten Mal das Problem identifiziert und eine Lösung aufgezeigt werden. Es hat sich in der IRWG des NDACC-Netzwerks durchgesetzt, Profile in der Größe NVMR zu regularisieren (Standard im SFIT2-Algorithmus Version 3.9). Eine Sensitivitätsstudie zeigt, dass die Anwendung von einfachen Smoothing-Constraints (skalierte Einheitsmatrizen) auf Profile in der Größe NVMR zu den besagten Sensitivitätsverfälschungen führt. Werden dieselben Smoothing-Constraints jedoch auf Profile in der Größe PCOL (Anzahl Moleküle in einer Schicht) angewendet, kann eine gute vertikale Auflösung über die CO-Konzentrationsverteilung aus FTIR-Messungen auf der Zugspitze gewonnen werden (CO-Teilsäulen repräsentativ für 5.5 km - und 14.7 km).

Erstmals wird in der vorliegenden Arbeit das Prinzip der differentiellen Spektrometrie genutzt, um eine mehrjährige Zeitserie von CO in der Grenzschicht aus FTIR-Messungen abzuleiten. Unter Verwendung von zwei baugleichen und simultan messenden FTIR-Spektrometern auf unterschiedlichen Höhen kann die CO-Teilsäule 0.745 - 2.964 km mit einer Genauigkeit von $\approx 5.35\%$ bestimmt werden. Starke Erhöhungen auf Tagesbasis ($\approx 30 - 40\%$) vom Jahresmittelwert ($1.32 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$)

reflektieren den Transport von regionalen und europäischen Luftverschmutzungen in der planetaren Grenzschicht.

Durch die Verbesserung der vertikalen Auflösung von bodengebundenen FTIR-Messungen und die Anwendung der differenziellen Spektrometrie kann erstmalig eine vertikal aufgelöste CO-Zeitserie abgeleitet werden, die sich von der Grenzschicht bis weit in die freie Troposphäre erstreckt. Mit diesen Messungen können die Kenngrößen des mittleren Jahresgangs von CO in unterschiedlichen Höhen der freien Troposphäre untersucht werden. Dadurch werden neue geophysikalische Erkenntnisse gewonnen, die zuvor nur durch Modellrechnungen vorhergesagt wurden. Mit steigender Höhe in der Troposphäre verschiebt sich das Maximum des mittleren Jahresgangs von CO zu den Sommermonaten und dessen bekannte Asymmetrie nimmt ab. In den Wintermonaten kann ein starker vertikaler Gradient zwischen CO in der Grenzschicht und der freien Troposphäre festgestellt werden (≈ 13.3 ppbv/km im März). Dies lässt auf eine anthropogene Verschmutzung der planetaren Grenzschicht schließen.

Die neue vertikale Auflösung ermöglicht es, den Einfluss von starken Waldbränden auf CO in der freien Troposphäre höhenaufgelöst zu untersuchen. Dabei können folgende Ergebnisse abgeleitet werden. Der Einfluss von Waldbränden der nördlichen Hemisphäre auf die CO-Konzentration in der freien Troposphäre nimmt mit der Höhe stark ab und ist im Allgemeinen bei 14.7 km verschwindend gering. Waldbrände der südlichen Hemisphäre zeigen bei 14.7 km hingegen eine stärkere Ausprägung als in geringeren Höhen (Indonesien, Juni 98). Eine deutliche Erhöhung der CO-Konzentration im September 2005 wird in der Literatur noch nicht erwähnt und in dieser Arbeit erstmalig untersucht. Die vertikale Ausdehnung und die Stärke dieser Erhöhung sind mit der im Jahr 2002 vergleichbar, welche durch russische Waldbrände verursacht wurden. Somit kann ein hemisphärischer Transport ausgeschlossen werden.

In dieser Arbeit wird gezeigt, wie die neue Regularisierung in der Größe PCOL auf einfache Weise mit dem SFIT2-Algorithmus Version 3.9 umgesetzt werden kann (etablierter Standard im NDACC-Netzwerk), ohne jegliche Änderungen im Programmcode durchführen zu müssen. Die neue Methode kann somit einfach auf alle Stationen des NDACC-Netzwerks übertragen werden. Dadurch könnte sich ein neues vertikal aufgelöstes und globales Bild der CO-Konzentration ergeben. Der mittlere Jahresgang von CO könnte durch Kombination dieser Messungen breitengradabhängig in unterschiedlichen Höhen untersucht werden. Diese globale und vertikal aufgelöste CO-Zeitserie würde neue Erkenntnisse über den Schadstofftransport in der Atmosphäre erbringen.

STRATO-MESOSPHERISCHES CO

Modellierer fordern seit mehr als 20 Jahren Langzeitmessungen von CO in der Strato-Mesosphäre über mittleren Breiten, weil diese Daten für ein tieferes Verständnis der Transportprozesse in der mittleren Atmosphäre erforderlich sind. Bisher scheiterten jedoch alle Versuche, Informationen über strato-mesosphärisches CO aus den verfügbaren FTIR-Langzeitmessungen in mittleren Breiten abzuleiten (Velazco et al., 2007). Erstmals wird ein erfolgreiches Verfahren vorgestellt und dessen generelle Anwendbarkeit für FTIR-Stationen in mittleren Breiten bewiesen. Eine Langzeitserie von mehr als 10 Jahren kontinuierlicher FTIR-Messungen am Standort Zugspitze wird ausgewertet. Dies ermöglicht die Analyse der Variabilität von strato-mesosphärischem CO über mittleren Breiten auf unterschiedlichen Zeitskalen und insbesondere den Nachweis einer signifikanten Saisonalität. Durch den Vergleich der FTIR-Messungen auf der Zugspitze mit Berechnungen des WACCM¹-Modells für verschiedene geographische Breiten und weiteren FTIR-Messungen aus höheren Breiten gelingt der Nachweis, dass CO-reiche polare Luft durch den Einfluss von planetaren Wellen in Richtung mittlerer Breiten verschoben wird. Diese Transportereignisse sind als starke Erhöhungen auf Tagesbasis in der Zeitserie der Station Zugspitze zu erkennen. Erstmals kann eine signifikante Statistik dieser Transportereignisse abgeleitet werden, welche die Dauer und Stärke quantifiziert und eine saisonale Abhängigkeit nachweist.

5.1 Einleitung

Abbildung 5.1 zeigt schematisch die Quellen und Senken von CO in der mittleren Atmosphäre² sowie den globalen Transport von der Sommer- zur Winterhemisphäre entlang der meridionalen Zirkulation in der Thermosphäre (bei ca. 80 km) nach Solomon et al. (1985). Die hauptsächliche Quelle von CO in der mittleren Atmosphäre ist die Photolyse von CO₂, welche in der unteren Thermosphäre oberhalb von ca. 80 km stattfindet:



Durch vertikale Advektion und Diffusion wird CO von der thermosphärischen Quellregion in die Meso- und Stratosphäre transportiert. Dort befindet sich die

¹Whole-Atmosphere Community Climate Model

²Strato-Mesosphäre (oberhalb von 24 km) und untere Thermosphäre

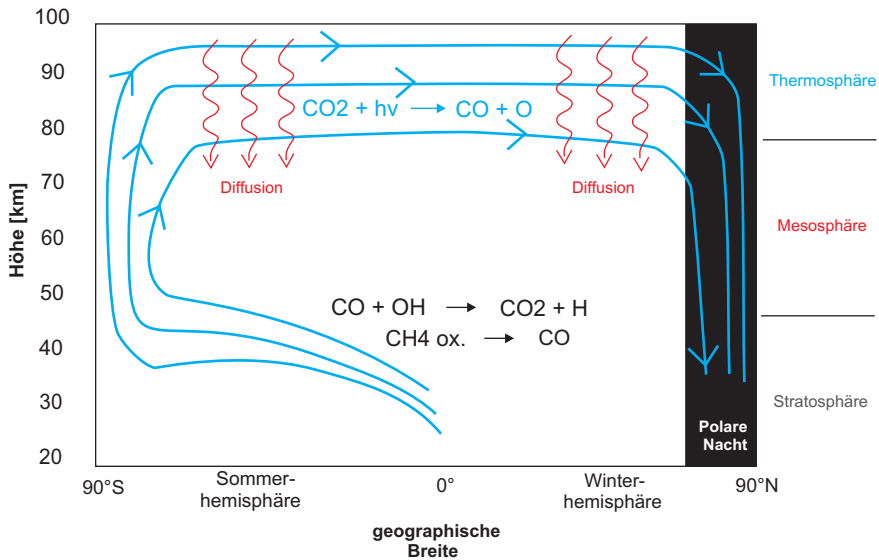


Abbildung 5.1: Der globale Transport von der Sommer- zur Winterhemisphäre sowie Quellen und Senken von strato-mesosphärischem CO nach *Solomon et al.* (1985).

einzigste Senke der mittleren Atmosphäre, die sich durch folgende Reaktion von CO mit OH ergibt:



Obwohl es durchaus möglich ist, dass CO-Moleküle von Quellen an der Erdoberfläche bis in die Stratosphäre aufsteigen können, werden diese doch hauptsächlich schon in der Troposphäre abgebaut (*Brasseur und Solomon*, 1986).

Die Lebensdauer von CO in der oberen Stratosphäre und der unteren Thermosphäre ist vergleichbar mit der Dauer, die für den vertikalen Transport von Luftmassen benötigt wird (Wochen bis Monate) und überschreitet deutlich den Zeitbedarf, der für horizontale Transportprozesse von CO erforderlich ist (Tage bis Wochen). Diese Eigenschaft macht CO zu einem hervorragenden Tracer für den globalen Transport in der mittleren Atmosphäre (*Allen et al.*, 1999; *Solomon et al.*, 1985).

Das grundlegende globale Transportschema von CO (siehe Abbildung 5.1) konnte erstmalig mit Hilfe eines zweidimensionalen Chemie-Transport-Modells dargestellt werden (*Solomon et al.*, 1985). Aus Gleichung 5.1 folgt eine höhere photochemische Produktion von CO im Sommer als im Winter. Das produzierte CO wird durch die meridionale Zirkulation von der Sommer- zur Winterhemisphäre

transportiert und dort in einer Höhe von ca. 80 km akkumuliert. Der nachfolgende abwärtsgerichtete Transport durch vertikale Advektion bewirkt, dass die CO-Konzentration in der Meso- und Stratosphäre im Winter gegenüber dem Sommer deutlich erhöht wird, weil dort weniger OH verfügbar ist.

Die folgenden Eigenschaften von CO in der mittleren Atmosphäre konnten aus Modellrechnungen sowie Satelliten- und bodengebundenen Messungen abgeleitet werden:

- i) Die CO-Konzentration (24 - 100 km) ist im Winter gegenüber dem Sommer deutlich erhöht. Dies wird durch Transport von der Sommer- zur Winterhemisphäre bewirkt.
- ii) Das CO-Mischungsverhältnis steigt mit der Höhe innerhalb der mittleren Atmosphäre generell an. Dies reflektiert den stärker werdenden Einfluss der Photolyse von CO₂.
- iii) Methanoxidation bildet eine CO-Quelle in der tropischen oberen Stratosphäre (bei ca. 30 km).
- iv) Die globale Konzentrationsverteilung zeigt einen stark Breitengradabhängigen Gradienten mit den größten Werten am Pol der Winterhemisphäre. Dies ist ein Resultat des globalen Transports von CO und der unterschiedlichen OH-Konzentration.
- v) CO akkumuliert sich in der polaren Nacht auf Grund der fehlenden Senke (OH-Radikale) und dem Transport durch die meridionale Zirkulation.
- vi) CO-reiche polare Luftmassen können durch den Einfluss von planetaren Wellen zu Regionen in den mittleren Breiten verschoben werden.

Aus ersten Messungen mit bodengebundenen Mikrowellen-Radiometern konnten CO-Profile oberhalb von 60 km abgeleitet werden (*Clancy et al.*, 1984). Diese Studien zeigten die Punkte i) bzw. ii). Die nachfolgende Arbeit von *Solomon et al.* (1985) stellte die globale Verteilung von CO von 16 bis 116 km mit Hilfe eines zweidimensionalen Chemie-Transport-Modells dar. Die Modellrechnung ergab alle obigen Punkte, aber auf Grund fehlender Messungen konnten die Berechnungen erst später validiert werden. Der Arbeit von *Rinsland et al.* (1992) gelang es, CO- und CO₂-Konzentrationsprofile oberhalb von 70 km aus ATMOS³/Spacelab-3-Messungen simultan abzuleiten. Dadurch konnte CO direkt in Bezug zu seinem Quellmechanismus, der Photolyse von CO₂, gesetzt und abermals Punkt ii) bestätigt werden.

³Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy Experiment

ISAMS⁴/UARS⁵-Messungen konnten erstmalig die CO-Konzentrationsverteilung in der mittleren Atmosphäre für ein Jahr mit nahezu globaler Abdeckung erfassen. Die Arbeit von Dupuy *et al.* (2004) präsentierte Odin⁶/SMR⁷-Messungen an zwei Tagen zu unterschiedlichen Jahreszeiten (7. August bzw. 18. November 2001) mit guter vertikaler und globaler Auflösung von CO im Höhenbereich zwischen 55 bis 110 km. Durch diese Studie konnte die saisonale Umkehr der meridionalen Zirkulation durch CO in der Thermosphäre gezeigt werden. Nachfolgend präsentierten Clerbaux *et al.* (2005) ACE⁸-FTS-Messungen der globalen CO-Verteilung im Höhenbereich von 5 bis 100 km über eine Zeitspanne von 8 Monaten. Allen *et al.* (1999) konnten mit ACE-FTS-Messungen während des nördlichen Winters 1991/1992 Punkt iii) nachweisen. Die Arbeiten von Jin *et al.* (2005) und Barret *et al.* (2006) validierten die genannten Satellitenmessungen gegeneinander und fanden gute Übereinstimmungen. Alle Satellitenstudien haben gemeinsam, dass sie die Punkte i), ii), iv) und v) durch Messungen stützen konnten.

Bis jetzt ist nur wenig über den meridionalen Transport von strato-mesosphärischem CO bekannt (Punkt vi). Solomon *et al.* (1985) zeigten vereinzelte Mikrowellenmessungen in mittleren Breiten, die mit zweckentfremdeten astronomischen Teleskopen durchgeführt wurden. Lediglich zwei dieser Messungen könnten mit einem möglichen meridionalen Transport von polaren Luftmassen konsistent sein (Solomon *et al.*, 1985). Erst die Studie von Allen *et al.* (1999) zeigte, dass ein solcher Transport stattfindet. Hierbei wurde die Dynamik des Polarwirbels⁹ in der nördlichen Winterhemisphäre (1991/1992) mit ACE-FTS-Messungen untersucht. Bereits Solomon *et al.* (1985) besagten, dass nur kontinuierliche Langzeitmessungen von strato-mesosphärischem CO über den mittleren Breiten zum endgültigen Verständnis von Punkt vi) beitragen können. Bis heute konnte dies jedoch nicht realisiert werden. Die längste Zeitserie von strato-mesosphärischem CO über mittleren Breiten umfasst lediglich 2 Jahre kontinuierlicher Mikrowellenmessungen. Forkman *et al.* (2003) verglichen diese Messungen mit den Berechnungen des WACCM-Modells und äußerten die Vermutung, dass die Modellrechnung möglicherweise die realistische Jahr-zu-Jahr-Schwankung über den mittleren Breiten unterschätzen könnte. Auch Forkman *et al.* (2003) konnten auf Grund fehlender Langzeitmessungen keine stabile Aussage über die Jahr-zu-Jahr-Schwankungen ableiten (dieser Studie standen nur zwei Jahre an Messdaten zur Verfügung). In ihrer Studie haben Forkman *et al.* (2003) nachdrücklich darauf verwiesen, dass zur endgültigen Klärung längere Messreihen benötigt werden.

⁴Improved Stratospheric and Mesospheric Sounder

⁵Upper Atmosphere Research Satellite

⁶Orbital Defence Initiative

⁷Sub-Millimetre Radiometer

⁸Atmospheric Chemistry Experiment

⁹Der Polarwirbel ist ein stratosphärisches Tiefdruckgebiet, das um den Nordpol rotiert.

Bodengebundene FTIR-Messungen haben sich als eine adäquate Technik etabliert, um Langzeitserien atmosphärischer Spurengase zu gewinnen. Der Vorteil dieser Methode liegt insbesondere darin, dass langjährige Datenbanken historischer Absorptionsmessungen verfügbar sind. Weltweit haben sich FTIR-Stationen im Rahmen des NDACC-Netzwerks zusammengeschlossen und präsentieren in der Gesamtheit eine Datenbasis mit einer globalen Abdeckung.

Diese Datenbank ermöglicht es, fehlende Langzeitserien von strato-mesosphärischem CO zu gewinnen. Abgeleitet aus FTIR-Messungen, publizierten *Kasai et al.* (2005) die erste Zeitserie von strato-mesosphärischem CO über den höheren Breiten. Die nachfolgende Studie von *Velazco et al.* (2007) übertrug diese Methode auf FTIR-Stationen in der Arktis, in den nördlichen und südlichen mittleren Breiten und in der Antarktis. Obwohl hierbei die Stationen in den höheren Breiten eine gute Sensitivität für strato-mesosphärisches CO zeigten, konnten *Velazco et al.* (2007) dies nicht für Stationen in den mittleren Breiten realisieren. So schlussfolgerten *Velazco et al.* (2007), dem damaligen Forschungsstand entsprechend, mit der Aussage: „Generally, the mid-latitude stations show no significant variability of strato-mesospheric CO columns“.

Im Gegensatz zu oben genannten Untersuchungen kann jetzt im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Zeitserie von strato-mesosphärischem CO über mittleren Breiten aus FTIR-Messungen auf der Zugspitze abgeleitet werden (siehe Kapitel 5.2). Dies wird durch eine verbesserte Methode zur Regularisierung für die Profilinversion von CO ermöglicht. Mit mehr als 10 Jahren kontinuierlicher Messungen wird erstmalig die Lücke bzgl. Langzeitmessungen über mittleren Breiten geschlossen. Dies ermöglicht einen neuen Einblick in die Dynamik von strato-mesosphärischem CO über mittleren Breiten. Folgende Ergebnisse werden in den nachfolgenden Kapiteln ausführlich dargelegt:

1. Eine signifikante Saisonalität von strato-mesosphärischem CO über den mittleren Breiten wird abgeleitet und auf unterschiedlichen Zeitskalen analysiert. Ein Vergleich mit den Berechnungen des WACCM-Modells und den vorherigen Messungen zeigt eine gute Übereinstimmung (siehe Kapitel 5.3).
2. Eine neue Erkenntnis ist, dass über den mittleren Breiten die langsame Jahresvariation von strato-mesosphärischem CO durch starke Erhöhungen auf Tagesbasis überlagert wird. Diese Besonderheit findet sich nicht in den Messungen höherer Breiten wieder (siehe Kapitel 5.3.2).
3. Durch den Vergleich von Modellrechnungen mit FTIR-Messungen in unterschiedlichen Breiten wird die Ursache für diese Erhöhungen auf Tagesbasis identifiziert. Strato-mesosphärisches CO wird durch den Einfluss von planetaren Wellen von den polaren Regionen zu den mittleren Breiten transportiert. Diese Deutung ist im Einklang mit den Modellergebnissen von *Solomon et al.* (1985) und den Beobachtungen von *Allen et al.* (1999) (siehe Kapitel 5.4)

4. Erstmalig kann eine Statistik dieser Transportereignisse aus der Langzeitserie abgeleitet werden, die Auskunft über deren Häufigkeit, Stärke und Saisonalität gibt. (siehe Kapitel 5.3.2)
5. *Forkman et al.* (2003) hatten vermutet, dass das WACCM-Modell die reale Jahr-zu-Jahr-Variabilität unterschätzt. Die vorliegende Arbeit belegt dies anhand von FTIR-Messungen und zeigt darüber hinaus, dass die modellierte Jahr-zu-Jahr-Variabilität keine Korrelation zu den Messungen aufweist. (siehe Kapitel 5.3.1)

Die nachfolgend diskutierten FTIR-Messungen wurden mit einem FTIR-Spektrometer von Bruker (IFS125HR¹⁰) auf der Zugspitze (2964 m ü. NN) durchgeführt, das seit 1995 im Rahmen des NDACC-Netzwerks (*Sussmann und Buchwitz*, 2005; *Sussmann und Schäfer*, 1997; *Sussmann et al.*, 2005a,b) betrieben wird. Koinzidente Messungen wurden mit einem zweiten Bruker-Gerät seit 2004 in Garmisch-Partenkirchen (745 m ü. NN) durchgeführt (*Sussmann et al.*, 2009).

5.2 Optimierte Regularisierung

Die spektrale Signatur von strato-mesosphärischem CO in FTIR-Spektren wurde während der Analyse der spektralen Residuen bei der Inversion von troposphärischem CO gefunden (*Kasai et al.*, 2005). Modellrechnungen im Rahmen dieser Arbeit ergaben, dass diese durch eine erhöhte strato-mesosphärische CO-Teilsäule verursacht wird.

Abbildung 5.2 zeigt die Standard-Mikrowindows nach *Rinsland et al.* (2000), die in der vorliegenden Arbeit zur Ableitung von strato-mesosphärischem CO verwendet werden. Zwei Spektren, bei gleichem Sonnenzenitwinkel, aber unterschiedlicher Jahreszeit auf der Zugspitze gemessen, werden miteinander verglichen. Die spektrale Messung im Januar (rot) zeigt eine deutlich erhöhte Absorption in den Linienzentren der CO-Banden P10 und P7 im Vergleich zum Mai-Spektrum (schwarz). Diese spektrale Signatur zeigt eine gute Übereinstimmung mit den erwähnten Spektren von *Kasai et al.* (2005, Abbildung 1). Bereits durch diesen einfachen Vergleich der Spektren wird deutlich, dass auch FTIR-Spektren in den mittleren Breiten Informationen über strato-mesosphärisches CO enthalten. Die starke Absorption im Linienzentrum der P10- und P7-Banden des Mai-Spektrums sind nur temperaturverbreitert und wurden somit durch CO in großen Höhen verursacht.

Auf Grund der geringen Druckverbreiterung liegt die gesamte Information über strato-mesosphärisches CO in dieser schmalen Absorptionssignatur und verteilt sich nicht, wie bei troposphärischem CO, über die Linienflanken. Eine ungünstig gewählte Regularisierung kann leicht dazu führen, dass die Signatur in der

¹⁰IFS125 Series High Resolution FTIR Spectrometer

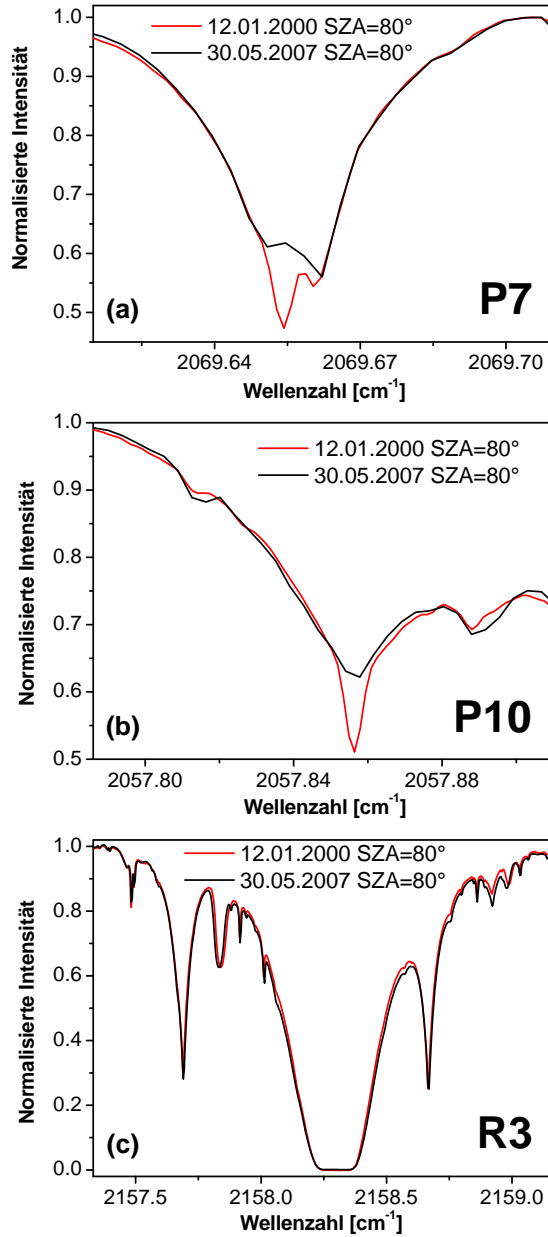


Abbildung 5.2: FTIR-Spektren, die bei gleichem SZA, aber unterschiedlicher Jahreszeit auf der Zugspitze gemessen wurden. Das Januar-Spektrum (rot) zeigt stärkere Absorption im Linienzentrum von (a) und (b) im Vergleich zum Mai-Spektrum (schwarz).

Auswertung nicht berücksichtigt und als spektrales Rauschen interpretiert wird. *Kasai et al.* (2005) zeigten sogar, dass durch starke Regularisierung des CO-Profiles oberhalb von 20 km das Signal von strato-mesosphärischem CO vollständig unterdrückt werden kann. *Kasai et al.* (2005) bewältigten das Problem durch starkes Gewichten der spektralen Bereiche um die Linienzentren der CO-Banden P10 und P7. FTIR-Messungen in den mittleren Breiten sind noch stärker von diesem Problem betroffen. Im Vergleich zu höheren Breiten weisen die mittleren Breiten eine geringere CO-Konzentration in der Strato-Mesosphäre auf. Folglich ist auch die Absorptionssignatur in FTIR-Messungen mittlerer Breiten schwächer ausgeprägt.

Die Studie von *Kasai et al.* (2005) hat gezeigt, dass der Effekt einer ungünstig gewählten Regularisierung durch empirische Entwicklung im Spektralraum kompensiert werden kann (d. h. kleine Werte auf der Diagonalen der S_e -Matrix im Spektralbereich der P10- und P7-Signaturen, siehe Gleichung 2.37). Die folgende neue Methode verzichtet vollkommen auf die spektrale Gewichtung der Linienzentren, weil dies nicht physikalisch motiviert ist. Vielmehr wird das eigentliche Problem behoben, indem eine Regularisierungsmatrix entworfen wird, die sicherstellt, dass das Signal des strato-mesosphärischen CO nicht unterdrückt werden kann.

Eine Block-Tikhonov-Regularisierung (drei unabhängige L_1 -Blöcke) emuliert die ungedämpfte VMR-Profilskalierung von CO in drei unabhängigen Höhenbereichen. Eine generelle mathematische Definition einer solchen Matrix findet sich in *Sussmann und Borsdorff* (2007, Gleichung 11). Die Höhengrenzen der aufeinanderfolgenden Blöcke werden nach geophysikalischen und technischen Gesichtspunkten gewählt:

- i) Der unterste Block beginnt auf Stationshöhe und endet bei 11 km. Dies entspricht der mittleren Tropopausenhöhe für den Standort Zugspitze.
- ii) Der zweite Block beginnt bei 11 km und endet bei 30 km. Oberhalb dieser Grenze kann auf Grund geringer Druckverbreiterung keine Höhenregistrierung aus FTIR-Messungen mehr abgeleitet werden.
- iii) Der letzte Block umschließt den Rest der Modellatmosphäre, beginnt somit bei 30 km und endet bei 100 km.

Abbildung 5.3 zeigt, dass der neue Regularisierungsansatz in der Lage ist, die strato-mesosphärische CO-Teilsäule von 24 - 100 km mit hoher Sensitivität zu messen und vom unteren Teil des CO-Profiles zu trennen. Der direkte Vergleich mit *Velazco et al.* (2007, Abbildung 1) zeigt eine deutliche Verbesserung der Sensitivität für strato-mesosphärisches CO über den mittleren Breiten, die jetzt durchaus vergleichbar mit höheren Breiten ist.

Die Wahl des vertikalen Bereichs von 24 - 100 km wurde als Grundlage für die strato-mesosphärische Teilsäule in den Arbeiten von *Kasai et al.* (2005) und *Jones*

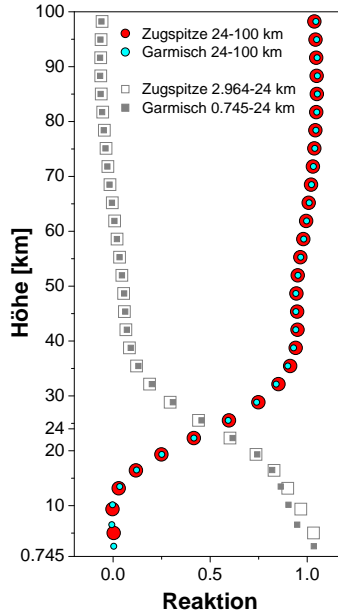


Abbildung 5.3: Averaging-Kernels für CO-Teilsäulen (gemittelt über alle FTIR-Messungen zwischen 2004 und 2008). Profil-Sensitivität des optimierten Inversionsverfahrens für strato-mesosphärisches CO über den mittleren Breiten.

et al. (2007) vorgeschlagen. Diese zeigten, dass die Teilsäule aus FTIR-Messungen in den höheren Breiten mit hoher Sensitivität abgeleitet werden kann und eine gute Separation zwischen Stratosphäre und Mesosphäre ergab. Modellberechnungen prognostizieren, dass die Teilsäule oberhalb von 24 km die gesamte saisonale Variabilität von CO in der mittleren Atmosphäre erfassen kann (*Forkman et al.*, 2003, Abbildung 1). Im Gegensatz zu den vorherigen Studien wurde von *Velazco et al.* (2007) erstmals ein vertikaler Bereich von 18 - 100 km zur Messung von strato-mesosphärischem CO verwendet. Der Arbeit von *Velazco et al.* (2007) sind weder Gründe für diesen Wechsel noch ein Vergleich mit der alten Wahl der Teilsäulen-Grenzen von *Kasai et al.* (2005) zu entnehmen. Diese neue nun wesentlich tiefer gewählte Grenze von 18 km erweist sich, im Gegensatz zu den zuvor vorgeschlagenen Grenzen (*Jones et al.*, 2007; *Kasai et al.*, 2005), deutlich unvorteilhaft für die Inversion von Spektren der Station Zugspitze, weil das Signal von strato-mesosphärischem CO hierbei durch starkes Rauschen überlagert wird. Durch die Rückkehr zu den Grenzen von *Kasai et al.* (2005) und *Jones et al.* (2007) kann dieses Problem jedoch umgangen werden. Möglicherweise ist die ungünstigere Wahl der Teilsäulen-Grenzen auch einer der Gründe, warum *Velazco et al.*

(2007) keine signifikanten Informationen über strato-mesosphärisches CO ableiten konnten.

Der in dieser Arbeit vorgestellte Regularisierungsansatz ist nicht nur auf Bergstationen begrenzt, sondern für alle FTIR-Stationen in mittleren Breiten anwendbar. Im Folgenden werden zwei Beweise dafür präsentiert.

- i) Abbildung 5.3 zeigt, dass die theoretische Sensitivität für die CO-Teilsäule über 24 km nahezu identisch für das FTIR-Spektrometer auf der Zugspitze (2964 m ü. NN) und dem nahe gelegenen FTIR-Spektrometer in Garmisch (745 m ü. NN) ist.
- ii) Abbildung 5.5 zeigt, dass die strato-mesosphärischen Teilsäulen, die von zwei FTIR-Spektrometern auf unterschiedlichen Höhen (aber nur 8 km horizontalem Abstand) abgeleitet sind, eine hervorragende Korrelation von halbstündlichen Mittelwerten ergibt ($R = 0.94$, Steigung = 0.91 und $SD = 12\%$ der mittleren strato-mesosphärischen CO-Teilsäule von $2.25 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$).

Das vorgestellte Inversionsverfahren wird mit dem SFIT2-Algorithmus Version 3.9 (Rinsland *et al.*, 2000) implementiert. Damit diese Methode von anderen Stationen schnell umgesetzt werden kann, wird darauf geachtet, dass keine Änderungen im Programmcode des SFIT2-Algorithmus vorgenommen werden müssen. Die einzige technische Schwierigkeit bei der Umsetzung dieses Ansatzes ist das Einlesen einer inversen Regularisierungsmatrix. Dies wird seit der Version 3.9 von SFIT2 standardmäßig unterstützt. Das Apriori-Profil von CO ergibt sich durch Mittelung der modellierten Profile aus den Berechnungen des WACCM-Modells zwischen 1999 und 2006 (Garcia *et al.*, 2007). In diesem Kapitel werden zur Verständlichkeit lediglich die Optimierungen vorgestellt, welche es erlauben, eine verbesserte Sensitivität bei Ableitung von strato-mesosphärischem CO zu erzielen. Alle weiteren Details werden unverändert aus der vorherigen Arbeit von Sussmann und Borsdorff (2007) übernommen.

Für diese Studie werden nur Inversionsergebnisse selektiert, die gleichzeitig die beiden folgenden Qualitätskriterien erfüllen:

- i) Sonnenzenitwinkel (SZA) $< 85^\circ$
- ii) Spektrales Residuum RMS^{11} (gemessen - berechnet) $< 1\%$

Die Filterung nach dem Sonnenzenitwinkel (SZA) wurde von Pougatchev und Rinsland (1995) für die Inversion von CO erstmalig vorgeschlagen. Diese Arbeit hat gezeigt, dass bei einem großen Sonnenzenitwinkel die Inversionsergebnisse durch kleine Ungenauigkeiten in der Berechnung des Strahlengangs durch die Atmosphäre (Raytracing) stark beeinflusst werden. Der RMS-Wert ist ein Maß für die

¹¹Root Mean Square

Abweichung zwischen dem gemessenen und dem simulierten Spektrum. Je größer der RMS-Wert wird, desto weniger steht das Inversionsergebnis in Zusammenhang mit der eigentlichen spektralen Messung. Das obige RMS-Kriterium bewirkt somit, dass nur Inversionsergebnisse in die Auswertung mit einbezogen werden, die auch die spektrale Messung erklären können.

5.3 Variabilität über mittleren Breiten

5.3.1 Jahresgang und Jahr-zu-Jahr-Variabilität

Erste Messungen durch Mikrowellen-Radiometrie in mittleren Breiten zeigten bereits eine starke Saisonalität von CO oberhalb von 60 km (*Clancy et al.*, 1984). Die Modellrechnungen von *Solomon et al.* (1985) besagen, dass diese durch den globalen CO-Transport von der Sommer- zur Winterhemisphäre verursacht wird. Nachfolgend konnten Satellitenbeobachtungen den Transport auf globaler Skala erfassen (*Allen et al.*, 1999; *Clerbaux et al.*, 2005; *López-Valverde et al.*, 1996) und dessen saisonale Umkehr beweisen (*Dupuy et al.*, 2004).

Im Folgenden wird eine signifikante Saisonalität in strato-mesosphärischem CO über mittleren Breiten erstmalig anhand von FTIR-Messungen nachgewiesen. Zehn Jahre kontinuierlicher Messungen geben einen neuen Einblick in die Jahr-zu-Jahr-Schwankung von strato-mesosphärischem CO über mittleren Breiten.

Abbildung 5.4a vergleicht die mittleren Jahresgänge von strato-mesosphärischem CO, die aus FTIR-Messungen der Stationen Zugspitze und Bremen abgeleitet sind. Die zwölf Monatswerte der mittleren Jahresgänge basieren auf FTIR-Tagesmitteln. Zur Berechnung eines Monatswertes werden die Tagesmittelwerte der gesamten Zeitserie, unabhängig vom Jahr, nach Monaten gruppiert und gemittelt. Der mittlere Jahresgang basiert auf 871 Tagesmittelwerten, die aus individuellen FTIR-Messungen der CO-Teilsäule abgeleitet werden (Integrationszeit ≈ 9 min). Diese wurden auf der Zugspitze zwischen 1999 und 2008 gemessen. Der Bremer Jahresgang basiert auf 71 Tagesmittelwerten, gemessen zwischen 2002 und 2006, die in *Velazco et al.* (2007, Abbildung 7) publiziert wurden. Die Fehlerbalken beschreiben das 95 %-Konfidenzintervall für jeden Monatsmittelwert der mittleren Jahresgänge ($\pm \text{SE}^{12}$). Die gepunktete Linie ist der Mittelwert der Monatsmittelwerte der Bremer Messungen. Dieser wird aus dem mittleren Jahresgang von Bremen berechnet, indem die zwölf Monatsmittelwerte gemittelt werden. Zur Vergleichbarkeit werden die Messungen in teilsäulengemitteltem VMR (ppbv) dargestellt. Hierzu werden die einzelnen Teilsäulen durch ihre entsprechende trockene Airmass dividiert, die für beide Stationen individuell aus Druck-, Temperatur-

¹²Standard Error of the Mean

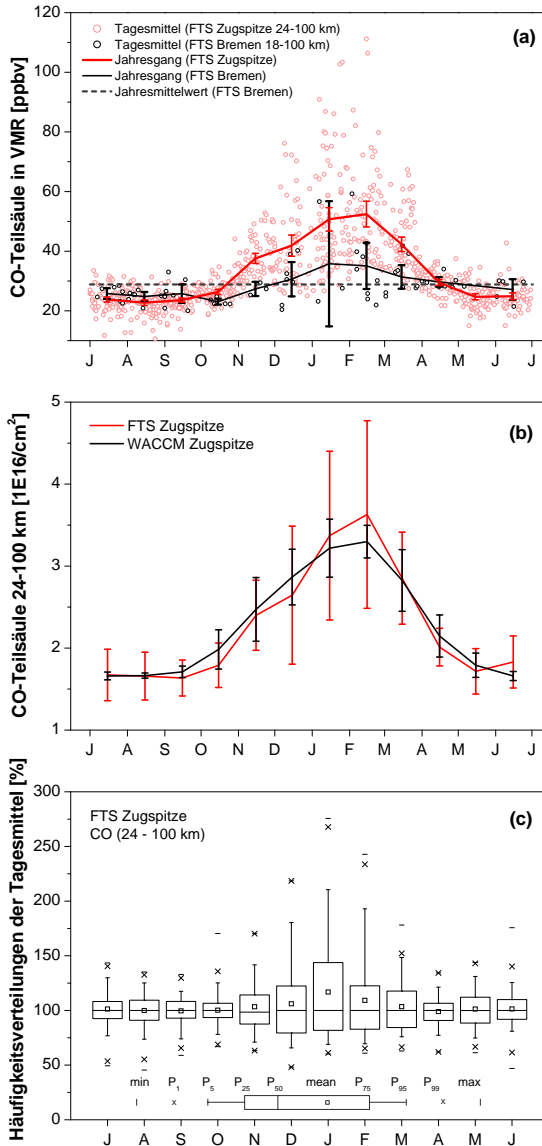


Abbildung 5.4: (a) Signifikanter Jahresgang von strato-mesosphärischem CO über mittleren Breiten (Fehlerbalken zeigen die 95 %-Konfidenzintervalle der mehrjährigen Monatsmittelwerte). Bremer FTIR-Messungen sind aus *Velazco et al. (2007, Abbildung 7)* entnommen. (b) Jahresgang (1σ -Fehlerbalken) auf Monatsbasis. (c) Häufigkeitsverteilung der FTIR-Tagesmittelwerte in Prozent von dem dazugehörigen Monats-Median P_{50} (P bezeichnet Perzentil).

und Luftfeuchtigkeitsprofilen berechnet wurde (NCEP¹³/NCAR¹⁴-Reanalysedaten <http://www.cdc.noaa.gov/>).

Die Fehlerbalken in Abbildung 5.4a zeigen, dass eine signifikante Saisonalität von strato-mesosphärischem CO über den mittleren Breiten aus FTIR-Messungen auf der Zugspitze abgeleitet werden kann. Dies ist der erste Nachweis durch bodengebundene FTIR-Spektrometrie. Die Vorgängerstudie von *Velazco et al.* (2007) schlussfolgerte noch das Gegenteil: „Generally, the mid-latitude stations show no significant variability of strato-mesospheric CO columns“. Dieser Schluss von *Velazco et al.* (2007) basierte auf dem Vergleich von zwei Stationen in den mittleren Breiten, Bremen (53° N) und Lauder (45° S). Die Bremer Messungen zeigten vereinzelte Wintererhöhungen in den Jahren 2003 und 2005 mit ähnlicher Stärke wie die Messungen auf der Zugspitze. Diese blieben jedoch im Jahr 2004 vollständig aus. Die Fehlerbalken in Abbildung 5.4a verdeutlichen, dass es mit der Messdichte der Bremer Daten bereits sehr schwer ist, lediglich eine signifikante Abweichung vom mittleren Jahreswert zu zeigen. In Kombination mit den Lauder-Messungen in *Velazco et al.* (2007, Abbildung 7), die überhaupt keine Variabilität aufzeigten, wird die Schlussfolgerung von *Velazco et al.* (2007) auf den ersten Blick nachvollziehbar, wenngleich sie nun durch die hier aufgezeigte Methode überholt sein dürfte. Es ist positiv zu erwähnen, dass die Bremer Messungen in Abbildung 5.4a gut mit den Messungen auf der Zugspitze, die eine deutlich höhere Messdichte aufweisen, übereinstimmen.

Abbildung 5.4b vergleicht den mittleren Jahresgang, der aus bodengebundenen FTIR-Messungen auf der Zugspitze abgeleitet ist, mit den Berechnungen des WACCM-Modells im Zeitraum 1999 bis 2006. Die WACCM-Berechnung liegt leider nur als eine Zeitserie von Monatsmittelwerten vor. Folglich ergibt sich der mittlere Jahresgang für WACCM, indem die modellierten Monatsmittelwerte der gesamten Zeitserie, unabhängig vom Jahr, nach Monaten gruppiert und gemittelt werden. Die Jahr-zu-Jahr-Variabilität ist durch die 1σ -Fehlerbalken in Abbildung 5.4b gegeben.

Der mittlere Jahresgang der FTIR-Messungen auf der Zugspitze zeigt in Abbildung 5.4b eine lange Wintererhöhung des strato-mesosphärischen CO zwischen November und April (FWHM¹⁵) mit einem Maximum von $3.63 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ im Februar. Dies entspricht einem Saisonalitätsfaktor von ≈ 2.2 , relativ zum Sommerhintergrund von $1.64 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Dieser Saisonalitätsfaktor wurde erstaunlicherweise auch durch Mikrowellenmessungen über mittleren Breiten gefunden (*Forkman et al.*, 2003), die strato-mesosphärisches CO erst oberhalb von ca. 60 km messen können. Dies lässt vermuten, dass zwar die absolute CO-Konzentration mit der Höhe zunimmt, die dazu relative Saisonalität in den unterschiedlichen Höhen aber vergleichbar ist.

¹³National Center for Environmental Prediction

¹⁴The National Center for Atmospheric Research

¹⁵Full Width at Half Maximum

In Abbildung 5.4b zeigt der modellierte mittlere Jahresgang des WACCM-Modells eine gute Übereinstimmung mit dem mittleren Jahresgang, der durch FTIR-Spektrometrie auf der Zugspitze gemessen wurde. Die Jahr-zu-Jahr-Variabilität der Monatsmittel, repräsentiert durch die 1σ -Fehlerbalken in Abbildung 5.4b und berechnet aus den FTIR-Messungen (bis 32 % im Winter), ist jedoch signifikant größer als die der WACCM-Berechnung. Bereits *Forkman et al.* (2003) vermuteten, dass WACCM die reale Jahr-zu-Jahr-Variabilität von strato-mesosphärischem CO über den mittleren Breiten unterschätzt. Diese Schlussfolgerung basierte lediglich auf den Messungen eines Jahres und benötigte somit weitere Messungen, um bestätigt zu werden. Durch Analyse einer kontinuierlichen Zeitserie von FTIR-Messungen, die nahezu ein Jahrzehnt umfasst, kann in der vorliegenden Studie die Vermutung von *Forkman et al.* (2003) bestätigt werden.

In diesem Zusammenhang lässt sich jedoch eine noch stärkere Aussage ableiten: Durch den direkten Vergleich mit den Messungen auf der Zugspitze wird deutlich, dass WACCM nicht nur die Stärke der Jahr-zu-Jahr-Variabilität unterschätzt, sondern außerdem keine signifikante Korrelation zwischen der gemessenen und modellierten Jahr-zu-Jahr-Variabilität besteht. Dies wird gezeigt, indem die Zeitserie der Station Zugspitze und die WACCM-Zeitserie durch einen gemeinsamen mittleren Jahresgang normiert werden. Dadurch sind die Zeitserien von ihrer Saisonalität befreit und zeigen nur noch die Jahr-zu-Jahr-Schwankung. Eine signifikante Korrelation zwischen diesen normierten Zeitserien besteht nicht ($R = -0.13$). Durch Verwendung eines gemeinsamen mittleren Jahresgangs für beide Zeitserien wird der gleiche Bezugspunkt sichergestellt. Dieser ist das Mittel der Jahresgänge der Station Zugspitze und WACCM in Abbildung 5.4b.

Somit folgt, dass das WACCM-Modell einen realistischen mittleren Jahresgang für die mittleren Breiten wiedergeben kann, aber nicht in der Lage ist, die reale Jahr-zu-Jahr-Variabilität auf Monatsbasis zu modellieren. Das Modell sollte jedoch theoretisch dazu in der Lage sein, denn *Forkman et al.* (2003) schreiben, dass die modellierte Jahr-zu-Jahr-Variabilität und die Saisonalität in der WACCM-Berechnung durch meridionalen Transport von CO-reicher polarer Luft durch planetare Wellen verursacht wird.

Eine Erklärung für die abweichende WACCM-Berechnung könnte sein, dass die gemessenen Monatsmittel durch starke Erhöhungen auf Tagesbasis beeinflusst werden (verursacht durch meridionalen Transport), die jedoch nicht durch das WACCM-Modell wiedergegeben werden können. Eine andere Erklärung könnte sein, dass mesosphärische Windströmungen auf großen Zeitskalen nicht korrekt modelliert werden.

Die globale Verteilung von CO in der mittleren Atmosphäre ist gekennzeichnet durch einen stark Breitengradabhängigen Gradienten mit den höchsten Werten am Pol der Winterhemisphäre. In der polaren Nacht akkumulieren sich dort große Mengen von CO auf Grund der fehlenden Senke (OH-Radikale) (*Clerbaux et al.*, 2005; *Dupuy et al.*, 2004; *López-Valverde et al.*, 1996). Im Winter wird diese globale CO-

Verteilung durch die Aktivität von planetaren Wellen stark verwirbelt. *Solomon et al.* (1985) haben bereits vermutet, dass durch diesen Effekt CO-reiche polare Luftmassen zu den mittleren Breiten verschoben werden und dort starke Erhöhungen von strato-mesosphärischem CO verursachen können. Ein solcher Transport wurde im Winter 1991/1992 von *Allen et al.* (1999) mit UARS/ISAMS-CO-Messungen belegt (*Taylor et al.*, 1993). Die Arbeit von *Allen et al.* (1999) untersuchte die Dynamik des winterlichen Polarwirbels und konnte zeigen, dass in dieser Zeit ein Filament (Zunge) vom Polarwirbel abgelöst wurde und sich für kurze Zeit über die mittleren Breiten erstreckte. Auf Grund der Lage bei 47.42°N ist es den FTIR-Stationen Garmisch und Zugspitze möglich, diese starken Erhöhungen in strato-mesosphärischem CO auf Tagesbasis signifikant zu messen. Die 10-jährige FTIR-Zeitserie der Station Zugspitze ermöglicht es, eine erste Statistik in Häufigkeit, Stärke und Saisonalität der Dynamik des Polarwirbels über mittleren Breiten abzuleiten.

Abbildung 5.4c zeigt die Häufigkeitsverteilungen der FTIR-Tagesmittelwerte für jeden Monat des Jahres. Hierzu werden die Tagesmittelwerte der gesamten Zeitserie von 1999-2008 nach den 12 Monaten gruppiert. Jede dieser Gruppen wird durch ihren jeweiligen Medianwert normiert. In dieser Darstellung sind die Häufigkeitsverteilungen der unterschiedlichen Monate besser vergleichbar, denn die Normierung entfernt die Saisonalität auf Monatsbasis. Bei dieser Normierung wird bewusst nicht der Mittelwert verwendet, denn aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung ist bekannt, dass der Median ein besseres Maß für den Schwerpunkt einer Verteilung ist, wenn starke Ausreißer auftreten.

Abbildung 5.4c zeigt, dass die Häufigkeitsverteilungen der Tagesmittelwerte einer starken Saisonalität unterliegen. Von November bis März sind die Häufigkeitsverteilungen rechtsschief (z. B. der Mittelwert ist signifikant größer als der Median). Dies wird durch starke Erhöhungen des strato-mesosphärischen CO auf Tagesbasis verursacht. Die kurzzeitigen Erhöhungen können den Median der Monatsgruppen um bis zu $\approx 300\%$ übersteigen (z. B. im Februar 2001, siehe Abbildung 5.5). Für den Rest des Jahres sind die Häufigkeitsverteilungen der Tagesmittelwerte streng symmetrisch. Aus den Messungen auf der Zugspitze können nicht nur die Größenordnung und die Saisonalität dieser Erhöhungen von strato-mesosphärischem CO über mittleren Breiten festgestellt, sondern ebenfalls Informationen über die Dauer gewonnen werden. Die mittlere Dauer variiert zwischen 1 bis 3 Tagen.

5.3.2 Tag-zu-Tag-Variabilität

Zur Ableitung dieser mittleren Dauer werden zunächst alle Tage selektiert, die sich durch eine signifikante Erhöhung in strato-mesosphärischem CO auszeichnen (Abbildung 5.5, offene Kreise). Innerhalb der selektierten Tage wird anschließend nach lückenlosen Messperioden gesucht, welche ein Transportereignis mit erhöhtem CO vom Anstieg bis zum Abfall erfassen können.

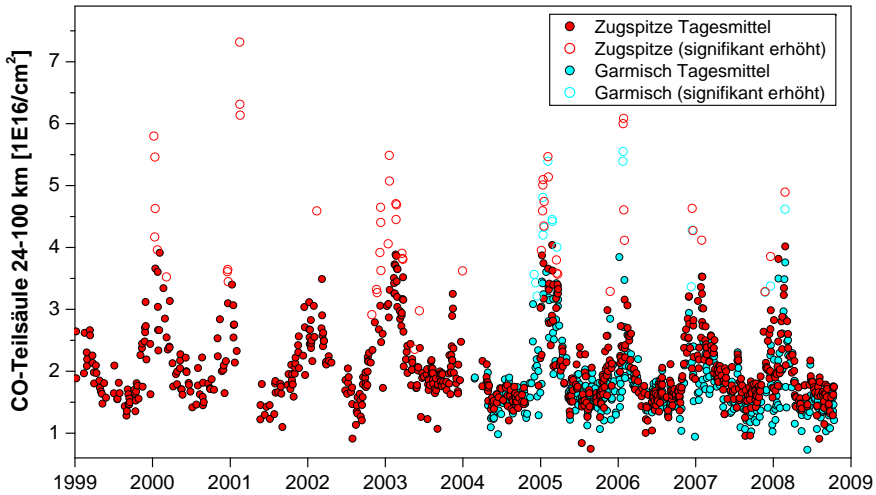


Abbildung 5.5: Strato-mesosphärisches CO oberhalb von 24 km (Tagesmittel). Signifikante Erhöhungen auf Tagesbasis werden durch den in Kapitel 5.3.2 beschriebenen Algorithmus identifiziert. Seit 2004 wurde zeitgleich auf der Zugspitze und in Garmisch gemessen.

Zur Bestimmung von signifikanten erhöhten Tagen wird die Zeitserie der FTIR-Tagesmittel zunächst durch den Median-Jahresgang normiert. Dieser Median-Jahresgang berechnet sich genauso wie der mittlere Jahresgang (berechnet aus den Monatsmittelwerten aller Jahre der Zeitserie) in Abbildung 5.4a, nur diesmal unter Verwendung der Median-Funktion. Diese Normierung ist notwendig, weil keine absoluten Erhöhungen im strato-mesosphärischen CO, sondern extreme Abweichungen, relativ zur ungestörten Saisonalität von Interesse sind. Tage werden als signifikant erhöht klassifiziert, wenn sie einen Wert aufweisen, der größer als das 95^{ste} Perzentil ist, nachdem die Zeitserie, wie oben beschrieben, vom Jahresgang bereinigt wurde.

Im nächsten Kapitel wird, basierend auf der Stärke der gemessenen Erhöhungen im strato-mesosphärischen CO, abgeschätzt, aus welchen geographischen Breiten die Luftmassen herantransportiert werden.

5.4 Breitengradabhängigkeit der Variabilität

Dieses Kapitel untersucht, wie die saisonale Variabilität von strato-mesosphärischem CO auf Tagesbasis und Monatsbasis vom Breitengrad abhängt. Abbildung 5.6 zeigt die Zeitserie von bodengebundenen FTIR-Messungen (Tagesmittelwerte) auf der Zugspitze (42.42° N) und in Poker Flat (65.11° N); die Letzteren sind der Arbeit

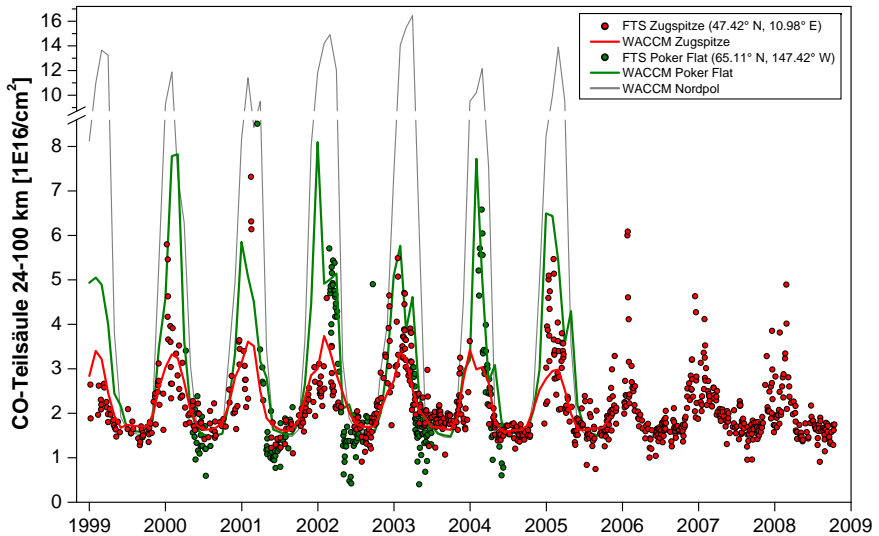


Abbildung 5.6: Strato-mesosphärisches CO oberhalb von 24 km, FTIR-Messungen auf der Zugspitze in Tagesmittelwerten und WACCM-Modellierung für unterschiedliche Breiten in Monatsmittelwerten. FTIR-Messungen über Poker Flat in Tagesmittelwerten sind *Jones et al.* (2007, Abbildung 2) entnommen

von *Jones et al.* (2007) entnommen. Zum Vergleich wird die WACCM-Zeitserie von strato-mesosphärischem CO oberhalb von 24 km modelliert und zwischen 1999 und 2006 für beide Stationen dargestellt (in Monatsmitteln). Eine weitere WACCM-Zeitserie, berechnet für den Nordpol, verdeutlicht die stärkste Variation von strato-mesosphärischem CO. Abbildung 5.6 zeigt 4 auffällige Eigenschaften.

- i) Die Wintererhöhungen in den Tagesmittelwerten der Station Zugspitze liegen in der gleichen Größenordnung wie die Tagesmittelwerte der Station Poker Flat.
- ii) Im Februar 2001 zeigen die FTIR-Messungen an den Standorten Zugspitze und Poker Flat gleichermaßen ihre höchsten Werte innerhalb der gesamten Zeitserie. Die Stärke dieser gemessenen Tagesmittel liegt in der gleichen Größenordnung wie die WACCM-Modellierung für den Nordpol.
- iii) Die FTIR-Tagesmittel der Station Zugspitze zeigen sporadische Wintererhöhungen auf Tagesbasis, die nicht durch WACCM (Monatsmittel) reproduziert werden können.
- iv) FTIR-Tagesmittel am Standort Poker Flat zeigen einen monotonen Anstieg im Herbst/Winter und einen monotonen Abfall im Winter/Frühling. Dies

kann durch die WACCM-Berechnung auf Monatsbasis quantitativ reproduziert werden.

Die Interpretation von Eigenschaft i) ist, dass die Wintererhöhungen in mittleren Breiten durch einen schnellen Transport von CO-reichen Luftmassen aus höheren Breiten verursacht werden. Diese Luftmassen weisen CO-Konzentrationen auf, die mit typischen Werten für Poker Flat vergleichbar sind und reflektieren somit CO-Konzentrationen, wie sie für den Rand des Polarwirbels charakteristisch sind. Eine Ausnahme bildet Eigenschaft ii): Mittlere Breiten können sporadisch durch einen schnellen Antransport von CO-reichen Luftmassen direkt vom Nordpol betroffen sein (Zentrum des Polarwirbels). Eigenschaften iii) und iv) können als Breitengradabhängige Unterschiede interpretiert werden. Die Messungen auf der Zugspitze sind von isolierten Wintererhöhungen auf Tagesbasis mit einer Dauer von 1 - 3 Tagen betroffen, welche durch meridionale Transportereignisse verursacht werden. Im Gegensatz dazu zeigt Poker Flat einen viel monotoneren Anstieg im Herbst/Winter und Abfall im Winter/Frühling, weil es sehr nahe am Rand des Polarwirbels liegt (zeitweise sogar darin). Die WACCM-Modellierung ist nur auf Basis von Monatsmittelwerten verfügbar und somit nicht in der Lage, die sporadischen kurzzeitigen Erhöhungen in strato-mesosphärischem CO über der Zugspitze zu modellieren. Die Modellierung der viel langsameren Saisonalität über Poker Flat ist jedoch möglich.

5.5 Zusammenfassung und Ausblick

Durch ein neues Inversionsverfahren ist es in dieser Arbeit erstmalig gelungen, CO oberhalb von 24 km mit hoher Sensitivität aus FTIR-Messungen in mittleren Breiten abzuleiten. Die vorherige Studie von *Velazco et al.* (2007) konnte dies noch nicht realisieren. Die mit dem neuen FTIR-Verfahren erzielte Sensitivität für CO oberhalb von 24 km über mittleren Breiten ist nun vergleichbar mit den Ergebnissen von FTIR-Stationen in höheren Breiten. Hierzu wird die Abbildung 3 aus *Kasai et al.* (2005) mit Abbildung 5.3 dieser Arbeit verglichen. Die Ergebnisse zeigen, dass der neue Ansatz auf alle FTIR-Stationen in den mittleren Breiten übertragen werden kann:

1. Zeitgleiche Messungen (30-minütige Koinzidenz) auf der Zugspitze (2964 m ü. NN) und in Garmisch (745 m ü. NN) zeigen gute Übereinstimmungen ($R = 0.94$, Steigung = 0.91, $SD = 12\%$).
2. Trotz des großen Höhenunterschieds zwischen beiden Stationen ist die Sensitivität für CO oberhalb von 24 km nahezu identisch (siehe Abbildung 5.3).

Eine Auswertung der FTIR-Stationen des NDACC-Netzwerks in mittleren Breiten ist nun erstmalig möglich. Dadurch würde ein globales Gesamtbild von CO in der mitt-

leren Atmosphäre vermittelt und ein Referenz-Datensatz zur Satellitenvalidierung bereitgestellt werden.

Die FTIR-Stationen Garmisch und Zugspitze sind nahezu ideal gelegen, um CO in der mittleren Atmosphäre zu erforschen. Dieses Kapitel zeigt, dass durch die geographische Lage bei 47.42° N die beiden wichtigsten atmosphärischen Transportmechanismen von strato-mesosphärischem CO gleichzeitig gemessen werden können. Der globale CO-Transport von der Sommer- zur Winterhemisphäre durch die meridionale Zirkulation verursacht eine saisonale Schwankung im strato-mesosphärischen CO. Zusätzlich ist der Transport von CO-reichen polaren Luftmassen durch die Dynamik des nördlichen Polarwirbels als starke Tag-zu-Tag-Schwankung messbar. In dieser Studie können beide Effekte erstmalig durch FTIR-Messungen belegt und durch Analysen auf unterschiedlichen Zeitskalen voneinander separiert werden. Die folgenden neuen geophysikalischen Erkenntnisse werden daraus abgeleitet.

1. Die fehlenden Langzeitmessungen von strato-mesosphärischem CO über mittleren Breiten werden aus FTIR-Messungen gewonnen. Aus den FTIR-Spektren der Station Zugspitze wird eine Zeitserie von strato-mesosphärischem CO gewonnen, die 10 Jahre umfasst (1999 - 2008). Die zeitgleichen Messungen in Garmisch werden bereits seit 4 Jahren (2004 - 2008) durchgeführt.
2. Über mittleren Breiten wird ein signifikanter Jahresgang von strato-mesosphärischem CO gemessen. Die gewonnene Saisonalität zeigt ein breites Wintermaximum mit einem Saisonalitätsfaktor von ≈ 2.2 , relativ zum Sommerhintergrund von $1.64 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, und kann durch die Berechnungen des WACCM-Modells reproduziert werden.
3. Es wird erstmalig eine starke Jahr-zu-Jahr-Schwankung von bis zu 32 % (1σ) der strato-mesosphärischen CO-Konzentration über mittleren Breiten nachgewiesen.
4. Außerdem wird erstmalig eine Statistik der Dynamik des Polarwirbels über mittleren Breiten abgeleitet. Die Verteilung der FTIR-Tagesmittelwerte ist von November bis März rechtsschief. Dies wird durch kurzzeitige starke Erhöhungen der CO-Konzentration (bis zu 300 %) mit einer durchschnittlichen Dauer von 1 - 3 Tagen bewirkt, die durch Transport von CO-reicher polarer Luft verursacht werden.
5. Vergleiche der FTIR-Messungen auf der Zugspitze (47.42° N) mit den FTIR-Messungen in Poker Flat (65.11° N) und den WACCM-Simulationen für unterschiedliche Breiten zeigen, dass die beobachteten Erhöhungen von strato-mesosphärischem CO über mittleren Breiten typischerweise Höhen erreichen, die mit Messungen am Rand des nördlichen Polarwirbels übereinstimmen.

CO-Konzentrationen, die mit denen im Zentrum des Polarwirbels vergleichbar sind, bilden eher eine Ausnahme.

Die hier dargestellte neue Langzeitserie von strato-mesosphärischem CO über mittleren Breiten wird dringend benötigt, um Modellrechnungen zu verbessern. Dies hat sich aus dem Vergleich der FTIR-Messungen mit dem WACCM-Modell verdeutlicht. Das Modell ist durchaus in der Lage, die aus FTIR-Messdaten erhaltene mittlere Saisonalität von strato-mesosphärischem CO zu reproduzieren. Der Versuch, die gemessene Variabilität auf kleinen Zeitskalen zu erfassen, scheitert jedoch vollständig. Die starken Erhöhungen auf Tagesbasis, die in den FTIR-Messungen als Transport von CO-reichen polaren Luftmassen zu den mittleren Breiten identifiziert werden, können durch die Modellrechnung nicht wiedergegeben werden. Bereits die modellierte Jahr-zu-Jahr-Schwankung der Monatsmittel zeigt keinen Zusammenhang mehr mit der gemessenen ($R = -0.13$), d. h. der modellierte Jahresgang ist fälschlicherweise nahezu stationär von Jahr zu Jahr. Im Gegensatz dazu ergibt die FTIR-Messung eine deutliche Jahr-zu-Jahr-Schwankung der Monatsmittel (bis zu 32 %).

ATMOSPHÄRISCHER WASSERDAMPF

Atmosphärischer Wasserdampf ist klimawirksam und hauptsächlich verantwortlich für den natürlichen Treibhauseffekt. Langzeitmessungen des IWV werden von Modellen benötigt, um akkurate Klimavorhersagen abzuleiten, denn die bisher verfügbaren Radiosondenlangzeitserien sind auf Grund technischer Updates inkonsistent. Eine neues Inversionsverfahren kalibriert FTIR- durch Radiosondenmessungen und erreicht dabei eine Korrelation, die mit den besten Literaturwerten vergleichbar ist (Achsenabschnitt = 0.02 mm, Bias = 0.02 mm, SD = 0.27, R = 0.99). Dies ermöglicht die Ableitung einer IWV-Langzeitserie, die in sich konsistent ist. Es wird die Übertragung der Methode auf eine andere NDACC-Station (Jungfraujoch) vorgestellt. Für das Inversionsverfahren wird durch orts- und zeitgleiche Messungen mit zwei FTIR-Spektrometern eine Präzision < 0.05 mm nachgewiesen. Eine Bootstrap-Trendanalyse von 1996 bis 2008 ergibt einen signifikanten IWV-Trend ($+0.79$ mm/10 Jahre) über der Zugspitze (47.4° N, 11.0° E, 2964 m ü. NN), jedoch keinen über dem Jungfraujoch (46.5° N, 8.0° E, 3580 m ü. NN). Die folgenden Interpretationen sind möglich: (i) Der positive Trend im IWV existiert nur in der Teilsäule des Wasserdampfs von 2964 m bis 3580 m, und/oder (ii) die Trends des IWV unterscheiden sich bereits bei einem horizontalen Abstand von ≈ 250 km. Beide Interpretationen werden durch vorherige Arbeiten gestützt.

6.1 Einleitung

Wasserdampf ist der klimawirksamste Bestandteil der Atmosphäre. Die diabatische Erwärmung der Troposphäre ist hauptsächlich auf die Kondensation von Wasserdampf in der unteren Troposphäre zurückzuführen, welche dort große Mengen an latenter Wärme freisetzt. Außerdem wird die Undurchlässigkeit der Atmosphäre für die Infrarotstrahlung vor allem durch Wasserdampf bewirkt. Genauer gesagt wird der natürliche Treibhauseffekt bis zu 60 % durch Wasserdampf verursacht. In Modellrechnungen zur Klimavorhersage hat Wasserdampf den stärksten Einfluss auf den Klimawandel. Folglich benötigen diese Modelle präzise Messungen des Wasserdampfs, um Vorhersagen ableiten zu können. Besonders Trends des Wasserdampfs sind dabei von großer Bedeutung, denn diese können Aufschluss über den anthropogenen Beitrag zum Klimawandel geben. Bis heute ist der Nachweis von Langzeitveränderungen im Wasserdampf durch die Qualität und Verfügbarkeit von Messungen begrenzt (Trenberth *et al.*, 2007).

Messungen über einigen Regionen in der nördlichen Hemisphäre, die in den letzten drei oder vier Jahrzehnten des zwanzigsten Jahrhunderts durchgeführt wurden, deuten auf einen Anstieg des Wasserdampfs in der unteren Troposphäre hin. Trendanalysen des IWV basierten bis heute hauptsächlich auf Messungen durch Radiosonden (*Ross und Elliott*, 2001). Die Homogenität dieser Messreihen ist jedoch durch Änderungen der Messtechnik und der reduzierten Messaktivität stark beeinträchtigt. Die größeren technischen Updates des U.S. Radiosondentyps von 1995 bewirkten die systematischen Abweichungen der Messungen abhängig von der Messzeit, Stationshöhe, geographischer Lage und Jahreszeit. Die Messreihen waren davon so stark beeinträchtigt, dass fälschlicherweise eine Abnahme der Luftfeuchtigkeit in der oberen Troposphäre angenommen wurde. Beim Wechsel von VIZ- zu Vaisala-Sonden ergab sich in der relativen Luftfeuchtigkeit der unteren Troposphäre ein künstlicher Sprung von 5 % auf 8 %. In den ersten Jahren nach 2000 wurden noch eine Vielzahl weiterer Änderungen an dem Vaisala-Sondentyp während des Messbetriebs durchgeführt, die zu einem signifikanten Bias zwischen den unterschiedlichen Typen führten (*Miloshevich et al.*, 2006).

Im Jahr 1987 ermöglichten Mikrowellenmessungen durch Satelliten erstmalig eine genauere Bestimmung des IWV. Die Daten des SSM/I¹ wurden beispielsweise verwendet, um IWV-Trends zu erforschen (*Wentz und Schabel*, 2000). Es ist kaum möglich, Veränderungen auf Zeitskalen von Jahrzehnten durch Satellitendaten zu untersuchen, weil technische Änderungen und Weiterentwicklungen der Algorithmen dies erschweren. Im NASA²-Water-Vapor-Project (*Randel et al.*, 1996; *Vonder Haar et al.*, 2003) wurden beispielsweise in der Zeitspanne von 1988 - 1992 bereits bis zu drei unterschiedliche SSM/I-Instrumente verwendet (*Vonder Haar et al.*, 2005). Viele Publikationen besagen, dass Langzeittrends in klimarelevanten Kenngrößen nur schwer aus Satellitendaten abgeleitet werden können. Dies wird durch die Interkalibrierung der Satelliten und das Driften der Sensoren beträchtlich erschwert (*Christy et al.*, 1998; *Hurrell und Trenberth*, 1997, 1998; *Trenberth et al.*, 2007; *Wentz und Schabel*, 1998). Erst kürzlich wurden die ersten Satellitenstudien veröffentlicht, die sich mit der Ableitung von Trends des IWV aus Daten von ERS-2/GOME³ und ENVISAT⁴/SCIAMACHY⁵ beschäftigten (*Mieruch et al.*, 2008; *Wagner et al.*, 2005).

Offensichtlich ist es notwendig, Langzeitmessungen von Messverfahren in die Diskussion mit einzubeziehen, die in sich konsistente Informationen über IWV ergeben. Bodengebundene Mikrowellen-Radiometrie hat sich hierfür als eine ergiebige Quelle erwiesen (*Fiorucci et al.*, 2008; *Morland et al.*, 2006). Zu einem gewissen Anteil werden solche Messungen im Rahmen des NDACC-Netzwerks durchgeführt,

¹Special Sensor Microwave Imager

²National Aeronautics and Space Administration

⁴Environmental Satellite

⁵Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Chartography

welches sich der globalen bodengebundenen Langzeitbeobachtung der Atmosphäre widmet.

Innerhalb des NDACC-Netzwerks beschäftigt sich die IRWG mit Langzeitbeobachtungen der Atmosphäre durch bodengebundene FTIR-Spektrometrie im mittleren Infrarotbereich. Diese Arbeitsgruppe entwickelte in den letzten 15 Jahren gute Methoden, um FTIR-Messungen durchzuführen. Dadurch wird die hohe Vergleichbarkeit der einzelnen Stationen untereinander garantiert sowie eine solide Basis von Langzeitmessungen geschaffen.

Erst kürzlich wurden die Aktivitäten der IRWG auf die Harmonisierung von FTIR-Messungen erweitert. Obwohl FTIR-Messungen bisher nur für die Inversion anderer Spurengase verwendet wurden, können diese zudem beachtliche Informationen über Wasserdampf erbringen. Bis heute gibt es nur wenige Versuche, IWV aus FTIR-Messungen abzuleiten, weil akkurate Messungen des notwendigen spektralen Bereichs fehlen.

Die Arbeit von *Sussmann und Camy-Peyret* (2002) zeigte, wie signifikante Informationen über Wasserdampf aus solaren FTIR-Spektren der Region von $11.7 - 11.9 \mu\text{m}$ abgeleitet werden können. Diese Studie konnte bei der Inversion des IWV die starken spektralen Residuen vermeiden, die bisher aus Linienparameterfehlern von HITRAN1996⁶ resultierten (*Sussmann und Camy-Peyret*, 2002, Abbildung 9 - 14). Hierzu wurde eine neue Wasserdampf-Spektrometrie von Toth verwendet, welche seitdem in HITRAN2000⁷ integriert ist (*Rothman et al.*, 2003). Die nachfolgende Studie von *Schneider et al.* (2006) präsentierte eine erste Profilinversion des Wasserdampfs, die aus FTIR-Messungen abgeleitet wurde. Das Inversionsverfahren von *Schneider et al.* (2006) war optimiert, um Profilinformationen in der oberen Troposphäre abzuleiten. Um bestmögliche Daten für Trendstudien des IWV aus FTIR-Messungen des NDACC-Netzwerks ableiten zu können, muss ein neues Inversionsverfahren entworfen und systematisch optimiert werden. Global gibt es mehr als zwölf FTIR-Stationen, deren Messungen mehr als ein Jahrzehnt zurückreichen. Aus diesen Daten könnte eine beachtliche Anzahl komplementärer Trends des IWV abgeleitet werden.

In diesem Kapitel wird ein optimiertes Inversionsverfahren für den IWV aus FTIR-Spektren entwickelt, um bestehende Radiosondenmessungen zu ergänzen. Kapitel 6.2 präsentiert die optimierte Inversion, welche die FTIR-Ergebnisse durch Radiosondenmessungen kalibriert. Ein Konzept für die Harmonisierung von Stationen wird zusammen mit einer Fehlercharakterisierung dargestellt. Kapitel 6.3 demonstriert die Anwendbarkeit des Inversionsverfahrens durch Ableitung von Langzeitserien des IWV aus den Messungen der NDACC-Stationen Zugspitze (1996 - 2008) und Jungfraujoch (1988 - 2008). Hierbei werden die Trends des IWV bestimmt

⁶High-Temperature Spectroscopic Absorption Parameters Version 1996

⁷High-Temperature Spectroscopic Absorption Parameters Version 2000

und deren Signifikanz diskutiert. Kapitel 6.4 gibt eine Zusammenfassung und zeigt das Potenzial einer möglichen globalen Trendstudie auf.

6.2 Optimierte Regularisierung

Ein Inversionsverfahren für den IWV aus bodengebundener solarer FTIR-Spektrometrie wird entwickelt, das die folgenden Anforderungen erfüllt:

- i) Die reproduzierbare Genauigkeit ist vergleichbar mit den momentan best-möglichen Techniken, um durch bodengebundene Sondierungsverfahren Informationen über den IWV abzuleiten.
- ii) Die Inversion des IWV aus FTIR-Spektren wird an Radiosondenmessungen angepasst. (Steigung der Korrelation = 1)
- iii) Das neue Verfahren wird mit Hilfe des SFIT2-Algorithmus Version 3.9 (*Pougatchev und Rinsland, 1995*) implementiert, der sich als Standard in der NDACC-IRWG durchgesetzt hat. Dabei wird darauf geachtet, dass zur Implementierung keine Änderungen im Quellcode vorgenommen werden müssen. Dadurch ist der neue Ansatz einfach auf alle Stationen im NDACC-Netzwerk übertragbar.

Der klassische Ansatz, um säulenintegrierte Größen aus bodengebundener FTIR-Spektrometrie abzuleiten, basiert auf iterativem Skalieren eines (starren) VMR-Apriori-Profils. Dies wird durch einen ungedämpften höhenkonstanten Skalierfaktor und einen spektralen Fit der kleinsten Quadrate realisiert (*Rinsland et al., 1984*). Hierbei bewirkt die ungedämpfte Profilskalierung, dass die reale Säulen-Variabilität nicht unterschätzt wird. Der Nachteil hierbei ist, dass signifikante spektrale Residuen erzeugt werden (gemessenes minus berechnetes Spektrum). Diese entstehen i) durch Formunterschiede zwischen dem echten VMR-Profil und dem angenommenen Apriori-Profil, und ii) durch fehlerhafte Linienformen in der Vorwärtsrechnung und der Messung. Beide Effekte tragen zu einem signifikanten Fehler in der abgeleiteten Säule bei.

Um dieses Problem zu reduzieren, wurde ein flexibles Profil im Inversionsverfahren verwendet. Dies führte zu einer besseren Integration der Fläche einer Absorptionslinie und resultierte folglich in einer genaueren Abschätzung der Gesamtsäule. Ein solcher Ansatz ermöglicht zu einem gewissen Grad, dass Linienformfehler durch unrealistische Profilformen ausgeglichen werden können. Bis heute verwendeten die meisten Profilinversionen aus FTIR-Messungen diagonale Kovarianzmatrizen zur Regularisierung. Solche Regularisierungen tendierten dazu, die reale Variabilität der Gesamtsäule zu unterschätzen. Die Ursache hierfür ist, dass eine Profilglättung auf Kosten einer jeglichen realen Abweichung zwischen dem Apriori- und dem abgeleiteten Profil durchgeführt wird. Auf Grund der starken

natürlichen Variabilität des Wasserdampfs (mehr als eine Größenordnung) ist diese Dämpfung besonders kritisch für die Messungen des IWV.

In dieser Arbeit wird ein neues Inversionsverfahren für den IWV aus FTIR-Messungen vorgestellt, welches die Vorteile der klassischen Skalier- und Profilversion vereint und zur gleichen Zeit deren Nachteile vermeidet. Es wird eine Regularisierungsmatrix konstruiert, die ungedämpfte Profilskalierung ermöglicht und außerdem Flexibilität in der Profilform zulässt. Im Folgenden wird die Stärke der Profilverformung durch Anpassung an Radiosonden bestimmt. Dies wird durch eine Tikhonov-Regularisierung erster Ordnung realisiert, welche Profile in der Größe NVMR bedingt. Zu dieser optimierten Strategie gehört auch die Suche nach Mikrowindows, die Profilinformatoren über Wasserdampf in der gesamten Troposphäre preisgeben können.

Abbildung 6.1 zeigt die spektralen Mikrowindows (d. h. den Messvektor \mathbf{y} aus Kapitel 2.2), welche nach zwei spektroskopischen Gesichtspunkten gewählt werden. Die Wahl dieser Mikrowindows verhindert vollständig, dass Interferenzfehler mit anderen Spurengasen auftreten können (siehe Kapitel 3), da nur eine kleine schmale OH-Linie in Abbildung 6.1a zu sehen ist. Dieser Spektralbereich wird in dem Inversionsverfahren nicht mit einbezogen, weil solche Linien nur schwer zu simulieren sind. Durch Entwicklung der spektralen Region um die OH-Linie in der \mathbf{S}_ϵ wird verhindert, dass der Bereich Einfluss auf das Inversionsergebnis nehmen kann (das Signal-zu-Rausch-Verhältnis in der Nähe der Linie wurde auf 0 gesetzt). Außerdem ermöglichen diese Mikrowindows, eine Sensitivität für Wasserdampf innerhalb der gesamten Troposphäre zu erlangen und somit die Gesamtsäule von Wasserdampf bestmöglich zu bestimmen. Dies resultiert aus der Auswahl von stark und schwach absorbierenden Wasserlinien.

Das Vorwärtsmodell F bildet ein Wasserdampfprofil vom Zustandsraum X in den Messraum Y ab. Abbildung 6.1 zeigt die endgültige Vorwärtsrechnung auf Grundlage der Linienparameter-Sammlung HITRAN2000 (Rothman *et al.*, 2003). Die Residuen in Abbildung 6.1 zeigen einen bis zum Rauschpegel hervorragenden Fit ohne systematische Artefakte durch spektroskopische Fehler. Als Inversion wird die Abbildung von Y nach X verstanden. Diese ist ein schlecht gestelltes Problem, das durch die Methode der kleinsten Quadrate gelöst werden kann. Auf Grund der Nichtlinearität von F wird eine Newton-Iteration angewandt:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_{i+1} = & \mathbf{x}_i + (\mathbf{K}_{x,i}^T \mathbf{S}_\epsilon^{-1} \mathbf{K}_{x,i} + \mathbf{R})^{-1} \\ & \times \{\mathbf{K}_{x,i}^T \mathbf{S}_\epsilon^{-1} [\mathbf{y} - F(\mathbf{x}_i)] - \mathbf{R}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_a)\}, \end{aligned} \quad (6.1)$$

Hierbei bezeichnet i den Iterationsindex und \mathbf{x}_a das Apriori-Profil. $\mathbf{K} = \frac{\partial F}{\partial \mathbf{x}}$ ist die Jacobi-Matrix und \mathbf{S}_ϵ die Messfehler-Kovarianzmatrix, die als diagonal mit dem Signal-zu-Rausch-Verhältnis 100 angenommen wird. Die Regularisierung $\mathbf{R} \in \mathbb{R}^{n \times n}$

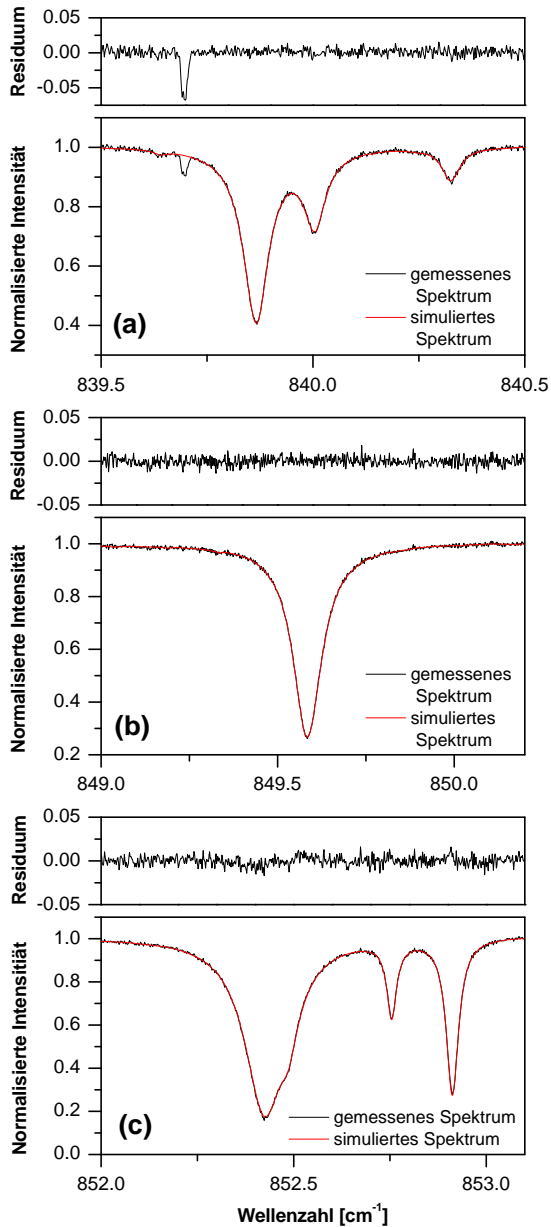


Abbildung 6.1: Mikrowindows (a) - (c) sind optimiert für die Ableitung des IWV aus FTIR-Messungen. Das auf der Zugspitze bei einem SZA von 53.45° gemessene Spektrum ergibt eine abgeleitete Säule von 2.06 mm.

bewirkt eine stabile Lösung und verhindert Profiloszillationen. Die Tikhonov-Regularisierung (Tikhonov, 1963) wird durch folgende Gleichung definiert:

$$\mathbf{R} = \alpha \mathbf{L}^T \mathbf{L}, \quad (6.2)$$

Hierbei ist α die Stärke des Regularisierungsoperators \mathbf{L} . Es wird im Folgenden die diskrete Form des ersten Ableitungsoperators verwendet $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1$:

$$\mathbf{L}_1 = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -1 & 1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{(n-1) \times n} \quad (6.3)$$

Diese Regularisierungsmatrix impliziert, dass höhenkonstantes Skalieren des Apriori-Profiles \mathbf{x}_a als Ergebnis allen anderen Abweichungen vorzuziehen ist. Dies erklärt sich dadurch, dass ein Ableitungsoperator 1. Ordnung nur Bedingungen an die Profilverformung stellen kann, aber keinen Einfluss auf die Skalierung des Apriori-Profiles hat.

Abbildung 6.2 zeigt das Wasserdampf-Apriori-Profil \mathbf{x}_a , welches aus den Daten einer 3-monatigen Radiosondenmesskampagne in Garmisch (19. August - 17 November 2002) abgeleitet wird. Das Mittelwertprofil der Radiosonden, multipliziert mit dem Faktor 0.25, wird als Apriori-Profil \mathbf{x}_a verwendet.

Der Faktor ist hierbei notwendig, weil andernfalls von dem Inversionsalgorithmus kein sinnvoller erster Iterationsschritt berechnet werden kann. Selbst an trockenen Tagen würde immer eine gesättigte Linie simuliert werden, die kein eindeutiges Linienzentrum mehr besitzt. Diese ist nur schwer mit einer schwach gesättigten Linie in Einklang zu bringen, welche im Gegensatz ein scharfes Linienzentrum besitzt und für trockene Tage typisch ist.

Der Zustandsvektor \mathbf{x} wird auf 66 Schichten mit exponentiell ansteigender Dicke definiert (0.162 km ist die Dicke der ersten Schicht auf Höhe der Zugspitze bei 2964 m ü. NN und 5.292 km die Dicke der letzten Schicht, die bei einer Höhe von 100 km ü. NN endet) und besteht aus einheitslosen Skalierfaktoren für alle 66 Schichten. Diese Skalierfaktoren sind relativ zum Apriori-Profil in VMR definiert (Voraussetzung bei Verwendung des SFIT2-Algorithmus Version 3.9). Daraus resultieren zwei limitierende Fälle für die Wahl der Regularisierungsstärke.

1. Im Fall der Wahl $\alpha \rightarrow \infty$ realisiert die Regularisierung ungedämpftes Skalieren des Apriori-Profiles in VMR durch einen einzigen höhenkonstanten Faktor. Genauer gesagt wird hierbei die Verformung des Profils unendlich stark eingeschränkt, jedoch dem Säulengehalt absolute Freiheit gewährt.

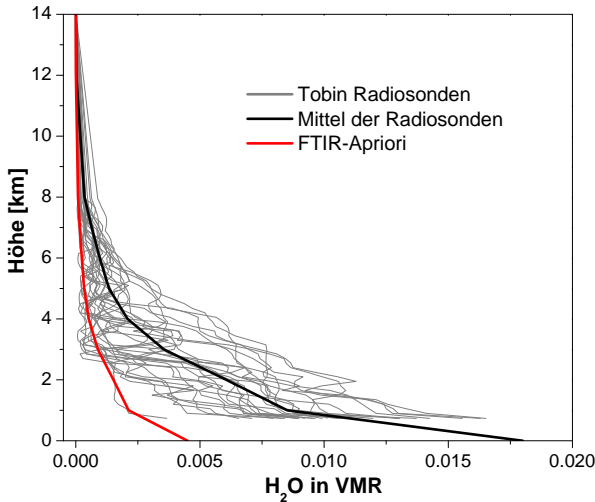


Abbildung 6.2: Garmischer Radiosonden, verwendet zur Berechnung des Apriori-Profiles für die Inversion des IWV. 25 „Tobin-Profiles“ wurden mit Hilfe von Gleichung 6.4 aus 50 individuellen Aufstiegen berechnet.

2. Die Wahl der Stärke $\alpha \rightarrow 0$ beschreibt eine Profilableitung ohne jegliche Regularisierung, was in stark oszillierenden Profilen resultiert.

Durch eine geschickte Wahl von α kann ein guter Kompromiss zwischen dem reinen Skalieren und der Profilverformung erzielt werden. Das folgende Kapitel zeigt, wie eine solche Anpassung des α -Parameters realisiert werden kann.

6.2.1 Kalibrierung mit Radiosondenmessungen

Das letzte Kapitel lässt die Frage offen, wie ein optimaler Wert für die Regularisierungsstärke α gefunden werden kann. Abbildung 6.3a zeigt die Korrelation des IWV, der aus FTIR-Messungen auf der Zugspitze und koinzidenten Radiosonden für unterschiedliche α abgeleitet ist. Der Parameter α hat einen deutlichen Einfluss auf die Qualität der Korrelation. Offensichtlich ist die Steigung des Korrelationsplots stark abhängig von der Wahl des α -Wertes. Abbildung 6.3b zeigt die Kenngrößen der Korrelation aus Abbildung 6.3a als eine Funktion von α . Für die Darstellung in Abbildung 6.3b werden weit mehr Korrelationen mit α -Werten berechnet als in Abbildung 6.3a dargestellt sind. Abbildung 6.3b zeigt, dass die optimale Korrelation (d. h. Steigung = 1.0) für $\alpha_{opt} = 183$ erreicht wird. Dies entspricht einem dofs von 1.84. Abbildung 6.3c präsentiert den zu Grunde liegenden Korrelationsplot für die Wahl α_{opt} , die in einem $R = 0.99$ und einer Steigung = 1.00 resultiert. Hierbei wird

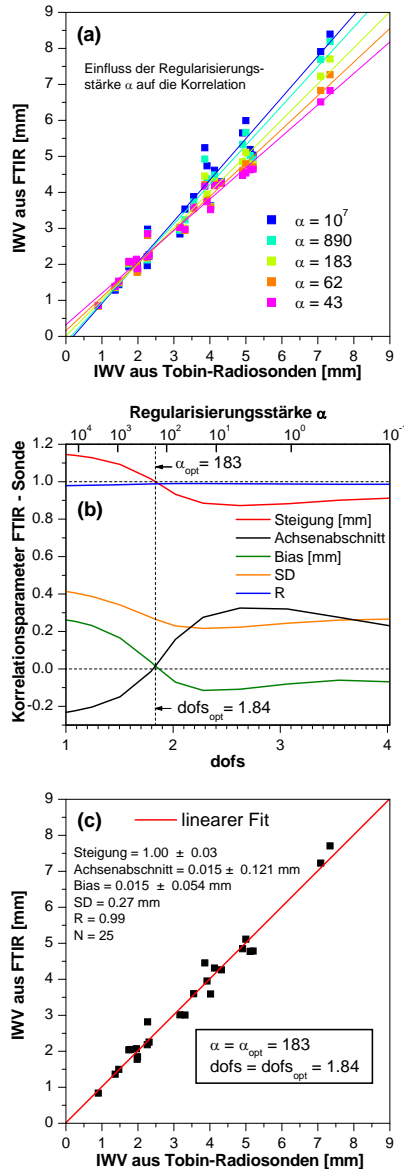


Abbildung 6.3: Prozedur zur Anpassung von FTIR-Messungen des IWV an Radiosondenmessungen. (a) Korrelation von FTIR-Sonden für unterschiedlich gewählte FTIR-Regularisierungsstärken α . (b) FTIR-Sonde-Korrelationsparameter aus (a) abgeleitet als eine Funktion von α und $dofs(\alpha)$. (c) FTIR-Sonde-Korrelationsplot für die optimale FTIR-Regularisierungsstärke $\alpha_{opt} = 183$, die eine Steigung von 1.00 ergibt.

ein verschwindender Bias von 0.015 mm erzielt⁸. Folglich ist es möglich, eine hoch qualitative Übereinstimmung zwischen den FTIR- und den Radiosondenmessungen zu gewinnen.

Die Daten der 25 FTIR-Sonden-Koinzidenzen in Abbildung 6.3a wurden während einer AIRS-Validierungskampagne mit FTIR-Messungen auf der Zugspitze (47.4° N, 11.0° E, 2964 m ü. NN) erhoben. Vom 19. August 2002 bis zum 20. November 2002 wurden hierzu 180 Radiosonden von Garmisch (47.5° N, 11.1° E, 734 m ü. NN) aus gestartet.

Die 25 IWV-Daten des FTIR-Spektrometers auf der Zugspitze (y-Achse in Abbildung 6.3a,c) werden durch Mittelung der IWV-Werte von typischerweise 3 - 4 individuellen Spektren (15 - 20 min Integrationszeit) berechnet, die innerhalb von ± 1 Stunde um ≈ 12 UT (d. h. die Zeit des AIRS Overpass t_{op}) gemessen wurden.

Die 25 IWV-Daten der Garmischer Radiosonden (x-Achse in Abbildung 6.3a,c) sind aus VMR-Profilen der „Tobin-Sonden“ berechnet, die hierzu oberhalb der Höhe der Zugspitze aufintegriert werden. Jedes dieser Profile wird aus einem Paar von Radiosondenaufstiegen, entsprechend dem Prinzip des „best-estimate of the state of the atmosphere“ nach *Tobin et al.* (2006) abgeleitet, d. h. die erste Sonde wird 1 Stunde vor t_{op} und die zweite 5 min vor t_{op} gestartet. Die beste Schätzung des Luftfeuchtigkeitsprofils für die Overpasszeit $VMR_{Tobin}(z, t_{op})$ wird durch Inter-/Extrapolation der zwei Radiosonden nach der folgenden Formel berechnet:

$$VMR_{Tobin}(z, t_{op}) = VMR_{Sonde}(z, t_0) + (dVMR(z)/dt)(t_{op} - t_0), \quad (6.4)$$

Hierbei wird t_0 als die Zeit von einer der beiden Radiosonden benutzt, bei der diese die Höhe z erreicht hat (siehe *Sussmann und Camy-Peyret* (2002, Abbildung 3)).

Für diesen Zweck werden zwei Radiosonden-Receiver verwendet, die parallel auf zwei unterschiedlichen Frequenzen arbeiteten: Vaisala Digicora III, Marwin 21, SPS220G sounding processor und Vaisala RS80-30G-Radiosonden mit dem A-Humicap-Sensor. Eine Vielzahl Studien beschäftigten sich damit, wie genau der IWV mit Hilfe der RS80-A-Radiosonde bestimmt werden kann und entwickelten Korrekturen für unterschiedliche Fehlerklassen (*Leiterer et al.*, 2005; *Miloshevich et al.*, 2001, 2004, 2006; *Suortti et al.*, 2008; *Wang et al.*, 2002). Da für diese Studie der IWV interessiert, wird der Effekt des temperaturabhängigen Dry-Bias (hauptsächlich bei geringer Temperatur) durch den Vorschlag von *Leiterer et al.* (2005) korrigiert. Die detaillierte Beschreibung des Verfahrens findet der Leser in *Suortti et al.* (2008). Der Effekt dieser Korrektur des IWV ist lediglich in der Größenordnung ein Promille. Korrekturen eines Bias durch chemische Verunreinigungen werden nicht durchgeführt (d. h. Term $\Delta_1 U$ in *Leiterer et al.* (2005)). Dies begründet sich wie folgt:

⁸Eine Wasserdampf-Säule von 1 mm entspricht $3.345 \cdot 10^{21}$ Molekülen/cm².

1. Es sind keine statistischen Korrekturdaten für die Produktionslinie RS80-A verfügbar.
2. Die spätere Trendanalyse ist nicht von der möglichen Existenz eines FTIR-Bias betroffen.
3. Es gibt keinen signifikanten Bias der FTIR- versus Radiosondenmessungen (Abbildung 6.3c).

6.2.2 Präzision und Bias

Die Station Jungfraujoch betreibt an einem Standort zwei FTIR-Spektrometer gleichzeitig. Hierbei handelt es sich um ein FTIR-Spektrometer von Bruker (IFS120HR) und ein selbst gebautes FTIR-Spektrometer (siehe Kapitel 6.3.1 für weitere Details über Station und Instrumente). Das für die Station Zugspitze optimierte Inversionsverfahren zur IWV-Messung wird auf die zwei FTIR-Spektrometer des Jungfraujochs übertragen (siehe Kapitel 6.2.4 für Details über den Transfer). Die nahezu gleichzeitigen Messungen der beiden FTIR-Spektrometer auf dem Jungfraujoch (hauptsächlich in der Zeitspanne von 1995 - 2001) erweisen sich als sehr nützlich, um Präzision und Bias des neuen Inversionsverfahrens für den IWV zu bestimmen. Die Resultate dieser Studie finden sich in Tabelle 6.1.

Tabelle 6.1: Präzision (1σ) und Bias des optimierten Inversionsverfahrens für IWV, berechnet aus gleichzeitigen Messungen mit zwei FTIR-Spektrometern auf dem Jungfraujoch.

Präzision [mm]	Präzision [% des mittleren IWV]	Bias [mm]	Bias [% des mittleren IWV]
0.05	2.2	0.02(1)	0.96(52)

Die Zahlen in Tabelle 6.1 werden wie folgt berechnet. Auf die zwei Zeitserien der Station Jungfraujoch werden unterschiedliche, zeitliche Koinzidenzkriterien Δt angewendet. Für jedes Δt ergibt sich ein Ensemble von zeitkoinzidenten Messpaaren der zwei FTIR-Spektrometer, die dann jeweils ein Korrelationsplot ergeben. Von diesen Korrelationsplots kann die Standardabweichung SD der Differenzen von zeitkoinzidenten FTIR-Messpaaren als eine Funktion von Δt ermittelt werden. Diese funktionale Abhängigkeit wird in Abbildung 6.4 präsentiert.

Die gleiche funktionale Abhängigkeit wird in den ersten 3 Zeilen von Tabelle 6.2 gezeigt: Startend bei $\Delta t = 3.75$ min führt eine Vergrößerung von Δt zu einem monotonen Anstieg der SD, d. h. die atmosphärische Variabilität von Wasserdampf dominiert die SD bereits auf der Zeitskala von Minuten. In der Praxis kann natürlich nicht $\Delta t = 0$ gewählt werden, weil immer der Kompromiss zwischen der Reduktion von Δt und der Anzahl verbleibender Koinzidenzpaare eingegangen werden muss.

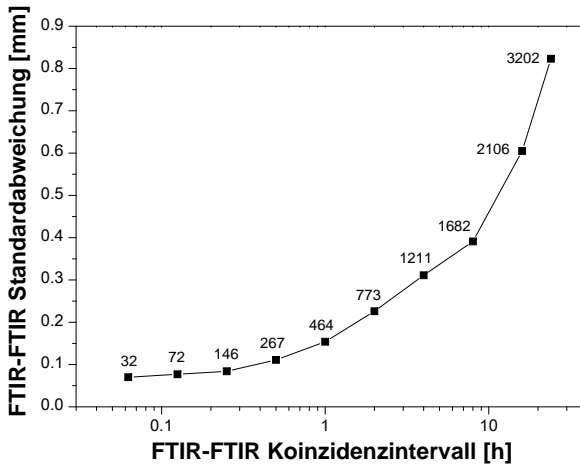


Abbildung 6.4: Standardabweichung der Differenzen in der IWV-Säule, abgeleitet aus zeitgleichen Messungen von zwei FTIR-Spektrometern auf dem Jungfraujoch im Zeitraum 1995 - 2001, als eine Funktion des zeitlichen Koinzidenzkriteriums (die Zahlen entsprechen der Anzahl koinzidenter Paare). Es sei angemerkt, dass der exponentielle Anstieg durch die starke atmosphärische Variabilität von Wasserdampf und nicht durch die Instrumente verursacht wird.

Dies ist darin begründet, dass keine exakt zeitgleichen Messungen durchgeführt werden können. In dieser Studie ist der kleinste Wert $\Delta t = 3.75$ min. Hierfür werden immer noch 32 koinzidente Messungen gefunden.

Das strengste zeitliche Koinzidenzkriterium Δt , welches noch ausreichend Paare zeitgleicher Messungen ergibt, um die SD signifikant zu bestimmen, ist ein idealer Schätzwert für die Präzision der Messung des IWV. Dieser Schätzwert ist hierbei nur eine obere Schranke. Bei $\Delta t = 3.75$ min ergibt sich für die Differenzen von koinzidenten Messungen eine $SD = 0.07$ mm (3.1 % des mittleren IWV). Unter der vereinfachenden Annahme, dass beide FTIR-Spektrometer die gleiche Präzision ϕ besitzen, kann diese für ein FTIR-Spektrometer wie folgt abgeschätzt werden: $\phi < SD / \sqrt{2} = 0.05$ mm (oder $\phi < 2.2$ % des mittleren IWV).

Zwischen den beiden FTIR-Spektrometern auf dem Jungfraujoch wird nur ein verschwindender Bias von 0.02(1) mm festgestellt. Es ist anzumerken, dass der Bias in Tabelle 6.2 nicht signifikant ansteigt, wenn Δt auf 120 min erhöht wird.

6.2.3 Vergleich mit anderen Messtechniken

Tabelle 6.2 zeigt einen Vergleich von unterschiedlichen bodengebundenen Sondierungstechniken mit Radiosonden. Zuerst wird der Vergleich des FTIR-Spektrometers

Tabelle 6.2: IWV-Korrelationsparameter von orts- und zeitgleichen FTIR-Messungen sowie der Vergleiche unterschiedlicher bodengebundener Techniken versus Radiosonden: FTIR, Mikrowellenmessungen (TROWARA^a, GBMS^b), GPS^c, Sun-Photometer (PFR^d) und Raman-LIDAR^e (BASIL^f). Fehler werden als $1-\sigma$ -Konfidenz gegeben, N bezeichnet die Anzahl Koinzidenzen.

	Δt [min]	Δx^1 [km]	Steigung	Achsenabschnitt [mm]	Bias [mm]	SD [mm]	SD [% vom Mittel]	R	N
FTIR-FTIR ²	3.75	0	1.001(7)	0.02(2)	0.02(1)	0.07	3.1	0.999	32
FTIR-FTIR ²	30	0	1.008(4)	0.00(1)	0.02(1)	0.11	4.4	0.998	267
FTIR-FTIR ²	120	0	1.002(5)	0.03(2)	0.04(1)	0.23	8.0	0.998	773
FTIR-Sonde ³	120	8	1.00(3)	0.02(12)	0.02(5)	0.27	7.9	0.99	25
TROWARA-Sonde ⁴	120	40	0.88	1.36	0.36	2.02	-	-	-
Jungfrauoch GPS-Sonde ⁴	30	80	1.12	0.39	0.53	1.39	-	-	-
Jungfrauoch PFR-Sonde ⁴	30	80	0.76	0.52	0.08	1.01	-	-	-
FTIR-Sonde ⁵	120	0	0.85(1)	0.66(9)	-	-	-	-	136
BASIL-Sonde ⁶	20	0	1.07(2)	-0.04(3)	0.09(2)	0.07	3.6	0.99	17
GBMS-Sonde ⁶	20	0	0.98(4)	0.08(7)	0.05(3)	0.15	8.9	0.98	23

¹ Abstand zwischen dem bodengebundenen Sondierungssystem und der Startposition von Radiosonden.

² Diese Arbeit (Individuelle Messungen von 2 FTIRs auf dem Jungfrauoch).

³ Diese Arbeit (2 hr-Zugspitze-FTS versus Tobin-Radiosonden, siehe Abbildung 6.2c).

⁴ Abbildung 9 und 10 in Morland et al. (2006) entnommen.

⁵ Palm et al. (2008) entnommen, anderes Inversionsverfahren als in dieser Arbeit.

⁶ Berechnet durch Digitalisierung der Datenpunkte von Abbildung 6 und 7a in Fiorucci et al. (2008).

^aTropospheric Water Vapour Radiometer

^bMillimeter-Wave Spectrometer

^cGlobal Positioning System

^dPrecision Filter Radiometer

^eLight Detection and Ranging

^fBasilicata

auf der Zugspitze mit Tobin-Radiosonden (4. Zeile) durchgeführt: Die ideale Steigung von 1.00(3) ist das Resultat des Anpassungsverfahrens der vorliegenden Arbeit. Außerdem sind der Achsenabschnitt von 0.02(12) und der Bias von 0.02(5) verschwindend klein. Die SD von koinzidenten Differenzen ist 0.27 mm (oder 7.9 %). Dies ist wesentlich höher als die SD = 0.07 mm, welche beim FTIR-FTIR-Vergleich für $\Delta t = 3.75$ min gefunden wird (1. Zeile der Tabelle 6.2). Auf Grund des Koinzidenzintervalls $\Delta t = 120$ min und der horizontalen Distanz Δx von 8 km zwischen dem FTIR-Spektrometer und dem Startplatz der Radiosonden ist die SD von 0.27 mm offensichtlich durch atmosphärische Variabilität dominiert. Diese Interpretation wird dadurch gestützt, dass nahezu die gleiche SD = 8.0 % in der FTIR-FTIR-Vergleichsstudie für das Koinzidenzintervall $\Delta t = 120$ min gefunden wird (3. Zeile in Tabelle 6.2). Folglich kann unter Verwendung eines Koinzidenzkriteriums von 1 - 2 Stunden keine Information über die Präzision eines bodengebundenen Sondierungssystems durch einen Vergleich mit Radiosonden gewonnen werden, wenn das vertikale Sondierungssystem eine hohe Präzision besitzt. Dies ist bei den FTIR-Sondierungssystemen der Fall.

Für bodengebundene Mikrowellengeräte werden exemplarisch die Sonden-Korrelationsdaten für die TROWARA-Daten berechnet (5. Zeile in Tabelle 6.2), welche von *Morland et al.* (2006) publiziert wurden. Hierbei beträgt die Steigung 0.88, der Achsenabschnitt 1.36 mm und der Bias 0.36 mm. Die SD ist mit 2.02 mm relativ hoch. Höchstwahrscheinlich ist dies auf die große Distanz $\Delta x = 40$ km zwischen TROWARA und dem Startpunkt der Radiosonden zurückzuführen. Folglich ist die beobachtete SD von 2.02 kein gutes Maß für die Präzision von TROWARA, die sicherlich viel besser ist.

Die Arbeit von *Morland et al.* (2006) präsentierte GPS- und Sun-Photometerdaten (PFR) mit Radiosondenmessungen (6. und 7. Zeile der Tabelle 6.2). Das PFR zeigt einen kleineren Bias (0.08 mm) als das GPS (0.53 mm). Beide ergeben im Vergleich mit Radiosonden eine hohe SD von 1 mm, die abermals auf die große horizontale Distanz von $\Delta x = 80$ km zurückzuführen ist.

Die Kenngrößen der Korrelation von FTIR und Radiosonde in der 8. Zeile von Tabelle 6.2 wurden der Arbeit von *Palm et al.* (2008) entnommen. Die Steigung ist 0.85(1) und der Achsenabschnitt 0.66(9) mm. Beim direkten Vergleich mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit (Steigung von 1.00(3) und Achsenabschnitt von 0.02(12) mm in der 4. Zeile von Tabelle 6.2) sollte jedoch berücksichtigt werden, dass *Palm et al.* (2008) einen anderen Ansatz zur Inversion des IWV als in der vorliegenden Arbeit verfolgten.

Der Vergleich der BASIL- (Raman-LIDAR) und GBMS-Daten (Mikrowelle) mit Radiosonden (9. und 10. Zeile von Tabelle 6.2) wurde der Arbeit von *Fiorucci et al.* (2008) entnommen. Beide Instrumente zeigen eine Steigung, die sehr nahe bei 1 ist, einen kleinen Achsenabschnitt und einen Bias unterhalb von 0.1 mm. Außerdem ist die SD sehr gering. Grund hierfür ist das sehr strenge zeitliche Koinzidenzkrite-

rium von $\Delta t = 20$ min und die Tatsache, dass die Radiosonden direkt neben dem bodengebundenen Sondierungssystem gestartet wurden ($\Delta x \approx 0$).

6.2.4 Harmonisierung von Stationen

Ein wichtiger Punkt des hier vorgestellten neuen Ansatzes zur Inversion ist, dass das Verfahren im SFIT2-Algorithmus Version 3.9 (etablierter Standard im NDACC-Netzwerk) (*Pougatchev und Rinsland, 1995*) ohne jegliche Eingriffe in den Quellcode implementiert werden kann. Folglich ist dieser Ansatz unproblematisch und schnell auf alle FTIR-Stationen des NDACC-Netzwerks anwendbar. Dies ermöglicht die Durchführung einer ersten harmonisierten Netzwerk-Trendstudie des IWV. In Kapitel 6.3 wird dies anhand der zwei Stationen Zugspitze und Jungfraujoch erprobt.

Zur Harmonisierung von unterschiedlichen Stationen müssen nur wenige Konfigurationsdateien ausgetauscht werden. Im Detail sind dies: „binput“ (enthält alle Fit-Parameter und die Definition der Mikrowindows, gezeigt in Abbildung 6.1), „refmod“ (enthält das Wasserdampf-Apriori-Profil, gezeigt in Abbildung 6.2) und die „cfigl-Dateien“ (enthalten die spektroskopische Linienliste). Außerdem sollte das Wasserdampf-Apriori-Profil für alle Stationen anwendbar sein, da in der Tropopausenregion kein starker Gradient vorliegt. Wichtig ist die Verwendung der gleichen exponentiellen Schichtaufteilung, beschrieben in Kapitel 6.2.1, denn die Stärke und Höhenabhängigkeit der Regularisierung hängt davon ab.

Der beste Ansatz, einen harmonisierten und optimalen α -Wert für jede Station zu bestimmen, wäre die Durchführung einer Radiosondenmesskampagne mit zeitkoinzidenten FTIR-Messungen. Danach kann das beschriebene Verfahren aus Kapitel 6.2.1 angewendet werden. Sind solche Daten für einige Stationen nicht verfügbar, wird zur Vereinfachung der α -Wert ($\alpha_{opt} = 183$) der Station Zugspitze verwendet. Sollten andere Stationen ähnlicher zu der betrachteten sein (Stationshöhe, iwv-Level), kann auch deren α -Wert Verwendung finden. Bei dieser Übertragung muss jedoch beachtet werden, dass die Regularisierungsstärke α linear abhängig vom Point-Spacing⁹ p ist. Mögliche Unterschiede von Station zu Station in p sollten zuerst durch die folgende Formel korrigiert werden:

$$\alpha_{station} / \alpha_{Zugspitze} = p_{Zugspitze} / p_{station}, \quad (6.5)$$

Hierbei dienen $\alpha_{Zugspitze} = 183$ und $p_{Zugspitze} = 0.0015 \text{ cm}^{-1}$ als Referenz.

Die Harmonisierung der Qualitätsselektion für iwv-Messungen unterschiedlicher Stationen ist eine wichtige Notwendigkeit, um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen. In dieser Studie wird ein Grenzwert für das Residuum (RMS) des spektralen Fits hergeleitet, der über die Güte der Ergebnisse entscheidet. Hierzu wird die Häufigkeitsverteilung aller RMS-Werte analysiert und festgestellt, dass diese

⁹Abstand zwischen Spektralpunkten in Wellenzahlen

rechtsschief ist. Lediglich 5 % der RMS-Werte sind hierbei abnorm erhöht. Der Grenzwert für das RMS wird so gewählt, dass 5 % der höchsten Werte wegfallen. Durch die Analyse der Inversionsergebnisse der Station Jungfraujoch kann ein ähnlicher Zusammenhang nachgewiesen werden. Somit wird in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagen, eine harmonisierte Qualitätskontrolle durchzuführen, indem der RMS-Grenzwert jeder Station so gewählt wird, dass genau 5 % der höchsten Werte aussortiert werden.

6.3 Trends über Zugspitze und Jungfraujoch

6.3.1 Harmonisierung der Stationen

Das FTIR-Spektrometer auf der Zugspitze (47.4° N, 11.0° E, 2964 m ü. NN) wurde im Jahr 1995 als „Alpine Station“ des NDACC-Netzwerks errichtet. Seit dieser Zeit wird es durch die Gruppe „Variabilität und Trends“ des IMK-IFU¹⁰, Research Center Karlsruhe, betrieben. Diese Arbeitsgruppe trägt zur Satellitenvalidierung sowie zur Erforschung von Variabilität und Trends atmosphärischer Spurengase bei (*Sussmann und Buchwitz*, 2005; *Sussmann et al.*, 2005a,b). Das verwendete FTIR-Spektrometer ist ein kommerzielles von Bruker (IFS125HR); technische Details finden sich in *Sussmann und Schäfer* (1997). Spektren, die für die Inversion des IWV verwendet werden, sind mit einer OPD von typischerweise 250 cm aufgenommen und aus der Mittelung von durchschnittlich 8 Scans (15 - 20 min Integrationszeit) berechnet. Die zur Inversion notwendigen Druck- und Temperaturprofile werden über den NCEP-Autemailer bezogen. Zur Qualitätskontrolle der Spektren wird ein RMS-Grenzwert definiert (siehe Kapitel 6.2.4). Die resultierende Zeitserie der Station Zugspitze von 1996 - 2008 umfasst 5815 IWV-Messungen, welche aus individuellen Spektren abgeleitet sind. Diese besitzen einen durchschnittlichen dofs von 1.88 und werden in Abbildung 6.5 präsentiert.

Seit 1984 werden durch die Station Jungfraujoch (46.5° N, 8.0° E, 3580 m ü. NN) kontinuierlich hochaufgelöste solare FTIR-Absorptionsspektren mit einem selbst gebauten FTIR-Spektrometer gemessen. 1990 wurde zur Ergänzung ein weiteres kommerzielles Bruker-FTS (IFS120HR) hinzugefügt. Beide Geräte werden durch die GIRPAS¹¹ der Universität Liège betrieben. Weitere Informationen über diese FTIR-Spektrometer befinden sich in der Arbeit von *Zander et al.* (2008) und den Referenzen darin. Die Messungen auf dem Jungfraujoch wurden außerdem für die Kalibrierung und Validierung von Satellitensensoren verwendet (*Mahieu et al.*, 2008). Die Spektren des selbstgebauten FTIR-Spektrometers sind mit einer OPD von 82 cm aufgenommen. Jedes Spektrum ist das Resultat einer Mittelung von

¹⁰Institute for Meteorology and Climate Research - Atmospheric Environmental Research, <http://imk-ifu.fzk.de/113.php>

¹¹Groupe Infrarouge de Physique Atmosphérique et Solaire

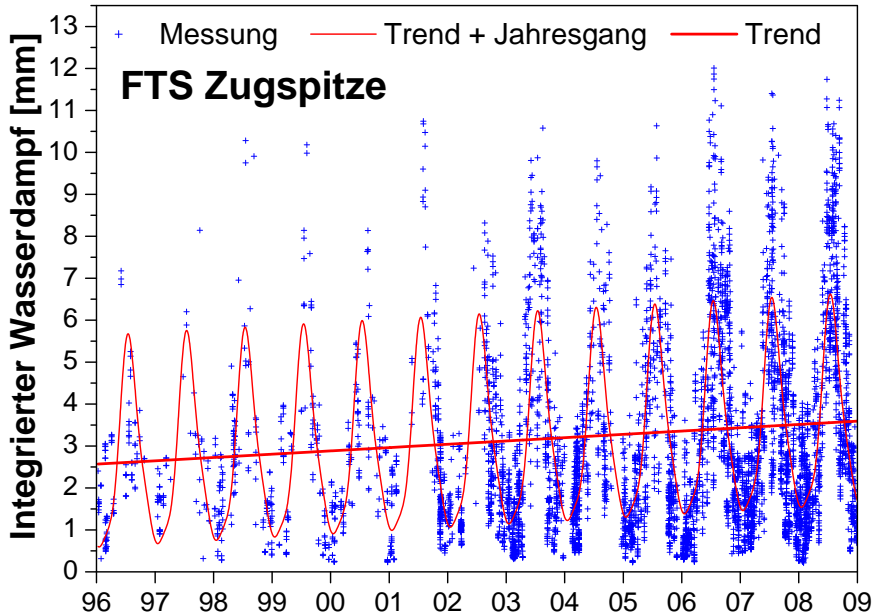


Abbildung 6.5: IWV-Zeitreihe der Station Zugspitze (47.4° N, 11.0° E, 2964 m ü. NN). Die IWV-Messungen sind an Radiosondenmessungen angepasst. Siehe Tabelle 6.3 für die Ergebnisse der Trendanalyse.

durchschnittlich 7 Scans, woraus eine Integrationszeit von 37 min resultiert. Das zweite FTIR-Spektrometer von Bruker wird wahlweise mit einer OPD von 82 oder 125 cm betrieben. Die Spektren werden durch Mittelung von durchschnittlich 6 oder 18 Scans bestimmt. Folglich beträgt die resultierende Integrationszeit 3 bis 15 min. Die notwendigen Druck- und Temperaturprofile werden ebenfalls von NCEP bezogen.

Die Messungen der zwei unterschiedlichen FTIR-Spektrometer des Jungfraujochs werden mit den in Kapitel 6.2.4 vorgestellten Verfahren harmonisiert. Das Point-Spacing der beiden FTIR-Spektrometer auf dem Jungfraujoch (0.0061 cm^{-1} für das selbst gebaute und 0.0038 cm^{-1} für das Spektrometer von Bruker) unterscheidet sich deutlich von dem des FTIR-Spektrometers auf der Zugspitze. Folglich werden die Regularisierungsstärken für beide Geräte separat nach Gleichung 6.5 mit dem Instrument auf der Zugspitze harmonisiert.

Zur Qualitätskontrolle der IWV-Messungen wird ein RMS-Grenzwert bestimmt, der 5 % der höchsten Werte aussortiert. Dies wird auch konsistent für die Messungen der Zugspitze durchgeführt. Die resultierende Zeitserie der Station Jungfraujoch

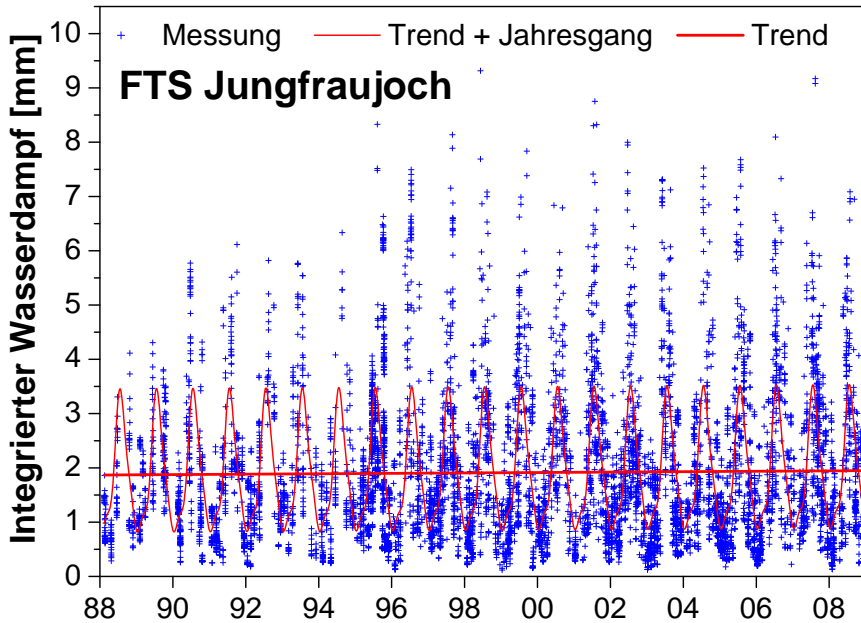


Abbildung 6.6: IZW-Langzeitserie der Station Jungfrauoch (46.5° N, 8.0° E, 3580 m ü. NN). Die Messungen sind mit dem Instrument auf der Zugspitze harmonisiert. Siehe Tabelle 6.3 für die Ergebnisse der Trendanalyse.

umfasst die Zeitspanne 1988 - 2008, besitzt einen mittleren dofs von 1.87 und wurde aus 8045 einzelnen Spektren abgeleitet. Diese werden in Abbildung 6.6 gezeigt.

6.3.2 Trendanalyse und Diskussion

In Tabelle 6.3 werden die IZW-Trendergebnisse für die Zeitserien der Stationen Zugspitze und Jungfrauoch zusammengefasst. Diese sind mit der von *Gardiner et al.* (2008) vorgestellten Methode abgeleitet, welche ein lineares Trendmodell auf die Zeitserie anwendet, nachdem die Saisonalität durch den Fit einer Jahresgangfunktion entfernt wurde. Hierfür bedient sie sich einer Regression auf Basis der kleinsten Quadrate und berechnet durch Bootstrap-Resampling der Residuen Konfidenzintervalle für den abgeleiteten linearen Trend. Die Jahresgangfunktion ist eine Fourierreihe dritter Ordnung (eine Konstante, 3 Sinusterme und 3 Kosinusterme). Um die Signifikanz der Trends zu überprüfen, wird auf die Nullhypothese getestet. In diesem Fall entspricht die Nullhypothese dem Vorliegen eines Trends mit der Steigung Null. Durch Bootstrap-Resampling wird die Verteilung der Steigungspara-

Tabelle 6.3: Existenz und Signifikanz von Trends des IWV, abgeleitet aus harmonisierten FTIR-Messungen auf der Zugspitze und dem Jungfrauoch

	Trend [mm/Jahrzehnt]	Unsicherheitsintervall (2.5 ^{ste} Perzentil, 97.5 ^{ste} Perzentil) ¹ [mm/Jahrzehnt]	Signifikanz - Trend nicht 0? [95 % Konfidenz]
Zugspitze 1996 - 2008	0.79	0.65, 0.92	Ja
Zugspitze 1996 - 2002	0.63	0.20, 1.06	Ja
Zugspitze 2003 - 2008	1.41	1.14, 1.69	Ja
Jungfrauoch 1996 - 2008	0.08	-0.01, 0.17	Nein
Jungfrauoch 1996 - 2002	-0.04	-0.27, 0.19	Nein
Jungfrauoch 2003 - 2008	0.05	-0.18, 0.28	Nein
Jungfrauoch 1988 - 2008	0.04	-0.01, 0.10	Nein

¹ Unsicherheitsintervalle der Trends wurden durch 5000 Bootstrap-Resamplings berechnet.

meter von Trends analysiert. Wenn das jeweilige 95 %-Konfidenzintervall den Fall „Steigung Null“ nicht enthält, wird die Nullhypothese verworfen.

Die Trendergebnisse aus Tabelle 6.3 können wie folgt zusammengefasst werden.

1. Der IWV über der Zugspitze zeigt einen signifikanten positiven Trend für alle analysierten Zeitintervalle 1996 - 2008, 1996 - 2002 und 2003 - 2008.
2. Der Trend im IWV über der Zugspitze ist in den letzten 6 Jahren (2003 - 2008) signifikant höher als in den 7 Jahren davor (1996 - 2002).
3. Die Zeitserien von der Station Jungfrauoch zeigen keinen signifikanten Trend in allen analysierten Zeitintervallen 1988 - 2008, 1996 - 2008, 1996 - 2002 und 2003 - 2008.

Im Folgenden sollen zwei Erklärungen für die signifikant unterschiedlichen Trends der Stationen Zugspitze und Jungfrauoch diskutiert werden, die beide mit einem gewissen Anteil zu der beobachteten Abweichung beitragen können. Eine mögliche Erklärung für den unterschiedlichen Trend könnte der Höhenunterschied zwischen den Stationen Zugspitze (2964 m ü. NN) und Jungfrauoch (3580 m ü. NN) sein. Sollte dies der dominierende Faktor sein, dann ist der positive Trend im IWV über der Zugspitze auf einen positiven Trend im Wasserdampf zwischen 2964 m und 3580 m zurückzuführen. Es gibt gewisse Anzeichen, die für diese Hypothese sprechen. Radiosondenmessungen bei Payerne¹² von 1995 - 2004 zeigten einen signifikanten positiven Trend von 0.6 ± 0.5 mm/Jahrzehnt. Der Payerne-Trend wurde durch TROWARA-Mikrowellenmessungen (0.6 ± 1.5 mm/Jahrzehnt) bei Bern

¹²Bodenstation nahe dem Jungfrauoch

bestätigt (*Morland et al.*, 2006). Im Gegensatz dazu ergab die Studie von *Ross und Elliott* (2001), dass kein signifikanter Trend in der unteren Troposphäre über Europa festgestellt werden konnte (in der Periode von 1973 - 1995). Folglich würde dies bedeuten, dass nach 1995 über Europa ein signifikanter Anstieg von Wasserdampf in der unteren Troposphäre stattgefunden haben muss.

Eine andere Interpretation der unterschiedlichen Trends über dem Jungfraujoch und der Zugspitze ist, dass Trendmessungen des IWV an bestimmten Stationen nur auf regionaler Skala repräsentativ sind. Somit könnten Trends des IWV bereits auf kleinen räumlichen Skalen, wie die Distanz von ≈ 250 km zwischen Jungfraujoch und Zugspitze, signifikante Unterschiede aufweisen. Eine solche Interpretation wäre konform mit Analysen von Satellitendaten, welche den Trend im IWV/Jahrzehnt global aufgelöst betrachten. Hierbei ergibt sich, dass IWV-Trends bereits auf vergleichbaren räumlichen Skalen, wie die Distanz zwischen der Zugspitze und dem Jungfraujoch, einen signifikanten Vorzeichenwechsel erfahren können. Über dem Land sind Vorzeichenwechsel des Trends nicht unüblich, weil dort die Korrelation mit der Temperatur an der Erdoberfläche schwächer ausgeprägt ist als über den Ozeanen.

Abschließend soll die Thematik der Trendunterschiede im IWV zwischen den Stationen Zugspitze und Jungfraujoch in einem eurasischen bis globalen Kontext beleuchtet werden. Dies soll die Komplexität verdeutlichen, welcher der Trend im IWV in dem letzten Jahrzehnt unterlag. Eurasien war die wesentliche Region in der Analyse von *Ross und Elliott* (2001), für die kein positiver Trend in der Periode von 1973 - 1995 nachgewiesen werden konnte. Obwohl über Nordamerika in der Periode von 1988 - 2001 stark positive Trends durch SSM/I- und ECMWF¹³/ERA-40¹⁴-Daten nachgewiesen werden konnten, zeigten ERA-40-Daten auch für dieses Zeitintervall keine signifikanten Trends über Eurasien. Dies steht jedoch im deutlichen Widerspruch zu den generell ansteigenden Trends des Niederschlags über Europa und anderen Regionen in mittleren Breiten (*Trenberth et al.*, 2005). *Philipona et al.* (2004) bemerkten einen rasanten Anstieg des bodennahen Wasserdampfes über Zentraleuropa von 1995 - 2003. Nachfolgende Analysen (*Philipona et al.*, 2005) ergaben hierzu, dass Veränderungen im IWV dieser Region mit der Temperatur am Boden stark gekoppelt waren. Die Studie von *Auer et al.* (2007) präsentierte positive Trends der Luftfeuchtigkeit über Zentraleuropa. *Mieruch et al.* (2008) fanden ansteigende IWV-Trends seit 1996 über Grönland, Osteuropa, Sibirien und Ozeanien. Der stärkste Trend im IWV über den USA zwischen 1973 und 1995 scheint wieder abgenommen und sich sogar im Süden (*Trenberth et al.*, 2005) und Nordwesten (*Mieruch et al.*, 2008) umgekehrt zu haben. Im Gegensatz dazu setzte sich der Anstieg im IWV über der Westküste und in Regionen von Kanada fort

¹³European Centre for Medium-Range Weather Forecasts

¹⁴ECMWF Re-Analysis Project

(ERA-40 und NCEP) (*Trenberth et al.*, 2005). In den USA wurden stärkere Regenfälle beobachtet (*Groisman et al.*, 2004).

6.4 Zusammenfassung und Ausblick

Für bodengebundene FTIR-Messungen wird ein neues optimiertes Inversionsverfahren zur Ableitung des integrierten Wasserdampfs (IWV) entworfen. Dieser basiert auf einer Tikhonov-Regularisierung, die es erstmalig ermöglicht, eine Steigung von 1.00(3) bei der Korrelation zwischen FTIR- und Radiosondenmessungen zu erreichen. Die Korrelation ist das Ergebnis eines iterativen Algorithmus zur Anpassung der FTIR- an die Radiosondenmessungen. Alle anderen Parameter der Korrelation (Achsenabschnitt = 0.02(12) mm, Bias = 0.02(5), SD = 0.27 mm, R = 0.99) sind vergleichbar und besser als die bisher publizierten Ergebnisse anderer bodengebundener Sondierungsverfahren (Mikrowelle, Raman-LIDAR).

Die SD der Differenz von zeitgleichen Messungen mit nebeneinander positionierten FTIR-Spektrometern wird als Funktion des zeitlichen Koinzidenzkriteriums Δt untersucht. Hierfür wird gezeigt, dass die SD exponentiell zunimmt, wenn ein schwächeres Koinzidenzkriterium gewählt wird. Daraus folgt, dass die Präzision eines bodengebundenen Sondierungssystems für den IWV durch einen Vergleich mit Radiosonden nicht sinnvoll abgeschätzt werden kann. Auf Grund der Zeit, die eine Radiosondenmessung benötigt, ist Δt zwischen der Radiosondenmessung und dem bodengebundenen Sondierungssystem immer größer als 20 - 30 min. Auf dieser Zeitskala ist die Abweichung der Messungen bereits durch die natürliche Variabilität von Wasserdampf dominiert. Die beste Möglichkeit, die Präzision einer IWV-Messung zu bestimmen, ist die gleichzeitige Messung mit zwei baugleichen und nebeneinander gelegenen Instrumenten. In diesem Fall kann Δt bis auf eine Minute reduziert werden. Diese Arbeit zeigt dies exemplarisch durch eine Studie mit zwei FTIR-Spektrometern auf dem Jungfraujoch. Damit kann eine obere Schranke für die Präzision von 0.05 mm für FTIR-Spektrometrie abgeleitet werden (2.2 % des mittleren IWV). Hierbei ist der Bias zwischen beiden FTIR-Spektrometern vernachlässigbar klein (0.02(1) mm). Es wird ein Konzept vorgeschlagen, um das neue Inversionsverfahren auf alle Stationen des NDACC-Netzwerks zu übertragen und die Messungen der einzelnen Stationen untereinander zu harmonisieren. Diese Übertragung und Harmonisierung wird für die NDACC-Stationen Jungfraujoch und Zugspitze erprobt. Die Methode ermöglicht die Durchführung einer Trendstudie des IWV für die Zeitperioden 1996 - 2008 (Zugspitze/Jungfraujoch) und 1988 - 2008 (Jungfraujoch). Die Signifikanz der abgeleiteten linearen Trends wird durch Bootstrap-Resampling nachgewiesen. Für die gesamte Messperiode 1996 - 2008 der Station Zugspitze wird ein positiver Trend im IWV von 0.79 mm/Jahrzehnt gefunden, der im Unsicherheitsintervall von 0.65 - 0.92 mm/Jahrzehnt (95 %-Konfidenzintervall) als signifikant gilt. Um die zeitliche Entwicklung des Trends zu betrachten, wird die Zeitserie

über der Zugspitze geteilt und für jede Hälfte eine separate Trendanalyse durchgeführt. In der ersten Hälfte der Zeitserie (1996 - 2002) wird ein signifikant positiver Trend von 0.63 mm/Jahrzehnt im Unsicherheitsintervall 0.20 - 1.06 mm/Jahrzehnt (95 %-Konfidenzintervall) festgestellt. In der zweiten Hälfte der Zeitserie (2003 - 2008) ist dieser positive Trend sogar signifikant auf 1.41 mm/Jahrzehnt im Unsicherheitsintervall 1.14 - 1.69 mm/Jahrzehnt (95 %-Konfidenzintervall) angestiegen. Es wird vermutet, dass der Unterschied in den Trends über der Zugspitze und dem Jungfraujoch auf Grund der Distanz von ≈ 250 km und/oder durch den Höhenunterschied von 616 m zwischen beiden Stationen zustande kommt. Letzteres würde bedeuten, dass der Trend des Wasserdampfs stark höhenabhängig ist und somit unterhalb von 3580 m ein deutlich positiver Trend des Wasserdampfs vorherrscht. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass der Trend des Wasserdampfs einer starken regionalen Abhängigkeit auf einer Skala von 250 km unterliegt. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit dem recht komplexen Bild der IWV-Trends über Eurasien des letzten Jahrzehnts.

Anhand der Stationen Jungfraujoch und Zugspitze wird gezeigt, wie das neue Inversionsverfahren auf andere Stationen einfach übertragen werden kann und eine Harmonisierung der Ergebnisse mit dem vorgestellten Verfahren erreicht wird. Es gibt weltweit mehr als zehn andere FTIR-Stationen des NDACC-Netzwerks mit Messungen, die mehr als ein Jahrzehnt zurückreichen. Auf Grund der globalen Abdeckung mit FTIR-Stationen würde eine harmonisierte Trendstudie helfen, um die Orts- und Höhenabhängigkeit von Trends des IWV auf globaler Skala zu verstehen.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die vorliegende Arbeit leitet Langzeitserien der Spurengase CO und H₂O aus solaren FTIR-Spektren der Stationen Zugspitze (47.4° N, 11.0° E, 2964 m ü. NN) und Garmisch (47.5° N, 11.1° E, 745 m ü. NN) ab. Die geophysikalische Interpretation dieser Messungen ergibt neue Erkenntnisse über den globalen Transport von CO sowie die regionale Variabilität von Trends des integrierten Wasserdampfgehalts in der Atmosphäre (integrated water vapour, IWV). Für diese Auswertung werden neue Verfahren zur Regularisierung entwickelt, die gegenwärtige Sensitivitätsprobleme bei der Inversion von Spurengasprofilen aus solaren FTIR-Spektren beheben. Hinzu kommt eine neue Fehlerrechnung für die Fernsondierung im Infrarotbereich, welche die bisher vernachlässigte Klasse der Interferenzfehler quantifiziert.

Die Inversion eines Spurengasprofils aus einem Infrarotspektrum wird durch starke Querempfindlichkeiten zu anderen Spurengasen verfälscht. Die Absorptionslinien der unterschiedlichen Spurengase überlagern sich im Infrarotbereich so stark, dass sie nicht mehr ausreichend voneinander separierbar sind. Bei der Profilinversion entstehen dadurch sogenannte Interferenzfehler. Diese bewirken, dass dem abgeleiteten Spurengasprofil in bestimmten Höhen falsche Konzentrationen zugeordnet werden. Die klassische Fehlerrechnung der Fernsondierung hat die Interferenzfehler vernachlässigt. In Kapitel 3 wird eine neue Interferenzfehleranalyse formuliert, die eine korrekte Abschätzung von Interferenzfehlern für jedes Profilinversionsverfahren ermöglicht und dabei sogar die Nichtlinearität der Fehler berücksichtigt. Es wird erstmalig gezeigt, dass Interferenzfehler das Ergebnis der Profilinversion im Infrarotbereich signifikant verfälschen. Dabei wird gleichzeitig die genaue Auswahl der Spektralfenster weitgehend unkritisch. Dies bewirkt eine deutliche Vereinfachung. Eine Verbreiterung von Mikrowindows führt erstmalig sogar zur Reduktion des Gesamtfehlers. Das neue Konzept zur Fehlerbehandlung wird anhand der Ableitung von CO-Profilen aus FTIR-Spektren der Station Zugspitze erprobt. Die Quantifizierung und Eliminierung von Interferenzfehlern ist auch auf alle anderen Spurengase übertragbar, die im Infrarotbereich absorbieren. Dies umfasst unter anderem mehr als zehn klima- und ozonrelevante Gase. Außerdem ist die neue Interferenzfehleranalyse auf alle Sondierungstechniken im Infrarotbereich anwendbar. Hier seien beispielsweise Ballon-, Flugzeug- und die Fernsondierung durch Satelliten-Spektrometrie angeführt. Das vorgestellte Verfahren zur Eliminierung der Interferenzfehler ist auch für die Fernsondierung durch Satelliten geeignet. Mit steigender Rechenleistung kann die vorgestellte Strategie zur Eliminierung von Interferenzfehlern auch auf die Fernsondierung mit Satelliten angewendet werden. Dadurch würde die Anpassung der Mikrowindow-Grenzen an die aktuelle Tangen-

tenhöhe komplett entfallen. Für die Auswertung würde lediglich ein Satz an breiten Mikrowindows genügen.

Das Spurengas CO hat sich auf Grund seiner langen photochemischen Lebenszeit als ein idealer Tracer für den atmosphärischen Transport etabliert. Dabei reflektiert dessen Variabilität in verschiedenen atmosphärischen Höhen den Einfluss von unterschiedlichen Quellen und atmosphärischen Transportprozessen. Bisherige Ansätze, um CO-Profile aus solaren bodengebundenen FTIR-Spektren abzuleiten, unterlagen jedoch erheblichen Sensitivitätsproblemen. Diese Verfahren haben die CO-Variabilität in falschen Höhen wiedergegeben und sogar vollständig gedämpft. In Kapitel 4 wird ein neues Konzept zur Ableitung von CO-Profilen vorgestellt, welches die bisherigen Sensitivitätsprobleme behebt. Dadurch können Langzeitmessungen der CO-Konzentration in den Höhen 1.85, 5.5 und 14.7 km aus den Spektren der Zugspitze und Garmisch abgeleitet werden, die neue Erkenntnisse über den atmosphärischen Schadstofftransport und die Variabilität der CO-Konzentration in unterschiedlichen atmosphärischen Höhen ergeben. Es wird gezeigt, dass starke CO-Erhöhungen auf Tagesbasis den Transport von regionalen und europäischen Emissionen in der planetaren Grenzschicht reflektieren ($\approx 30 - 40\%$ vom Jahresmittel). Ein starker CO-Gradient (Maximum ≈ 13.3 ppbv/km im März) zwischen der Grenzschicht und der freien Troposphäre (1.85 - 5.5 km) wird festgestellt, welcher durch anthropogene Luftverschmutzungen im Winter/Frühjahr entsteht. Die Langzeitmessung der CO-Konzentration in der freien Troposphäre gibt Aufschluss darüber, wie Schadstoffe global transportiert werden und dabei bis in die Stratosphäre aufsteigen können. Hierbei zeigt die CO-Konzentration bei 5.5 km den Einfluss von Waldbränden der nördlichen Hemisphäre. Im Gegensatz dazu wird bei 14.7 km der Einfluss von Waldbränden der südlichen Hemisphäre deutlich (Indonesien, Juni 98). Es gelingt der Nachweis, dass mit steigender Höhe die CO-Konzentration in der Atmosphäre nur noch durch Oxidation von CH_4 bestimmt wird. Dadurch wird der CO-Jahresgang mit der Höhe symmetrischer und dessen Maximum gegen Sommer verschoben. Diese Ergebnisse wurden bisher nur durch Modellrechnungen vorhergesagt und können erstmalig in der vorliegenden Arbeit durch Messungen bestätigt werden. Das neue Verfahren zur Profilinversion ist einfach auf andere FTIR-Stationen übertragbar und hat somit das Potenzial für eine NDACC-Netzwerkstudie. Das Konzept zur Verbesserung der vertikalen Auflösung ist von genereller Natur und somit auch auf andere Spurengase anwendbar, die im Infrarotbereich absorbieren.

Modellierer fordern seit mehr als 20 Jahren Langzeitmessungen von CO in der Strato-Mesosphäre über mittleren Breiten, da diese Daten für ein tieferes Verständnis der Transportprozesse in der mittleren Atmosphäre erforderlich sind. Obwohl über höheren Breiten solche Langzeitserien aus bodengebundenen FTIR-Messungen gewonnen werden konnten, scheiterten die Versuche, diese Methode auf mittlere Breiten zu übertragen. Bis heute umfasst die längste Zeitserie von strato-mesosphärischem CO über mittleren Breiten lediglich 2 Jahre und wurde aus Mikrowellenmessungen abgeleitet. In Kapitel 5 wird erstmalig ein erfolgreiches

Verfahren vorgestellt und dessen generelle Anwendbarkeit für mittlere Breiten bewiesen. Eine Langzeitserie von mehr als 10 Jahren kontinuierlicher FTIR-Messungen am Standort Zugspitze wird ausgewertet. Dies ermöglicht die Analyse der Variabilität von strato-mesosphärischem CO über mittleren Breiten auf unterschiedlichen Zeitskalen und insbesondere den Nachweis einer signifikanten Saisonalität. Durch den Vergleich der FTIR-Messungen auf der Zugspitze mit Berechnungen des WACCM-Modells für verschiedene geographische Breiten und weiteren FTIR-Messungen aus höheren Breiten gelingt der Nachweis, dass CO-reiche polare Luft durch den Einfluss von planetaren Wellen in Richtung mittlerer Breiten transportiert wird. Derartige Transportereignisse sind als starke Erhöhungen in der Zeitserie der Station Zugspitze zu erkennen. Erstmals kann eine signifikante Statistik dieser Transportereignisse abgeleitet werden, welche deren Dauer und Stärke quantifiziert (1-3 Tage; bis etwa 300 Prozent Überhöhung gegenüber dem Monatsmittelwert) sowie eine saisonale Abhängigkeit nachweist. Diese Messungen ergeben, dass die Berechnungen des WACCM-Modells noch deutlich verbessert werden müssen, um solche kurzzeitigen Transportereignisse korrekt zu simulieren. Die fehlenden Langzeitmessungen von strato-mesosphärischem CO über mittleren Breiten werden aus FTIR-Messungen der Zugspitze und Garmisch gewonnen. Die vorgestellte Methode ist auch auf alle anderen NDACC-Stationen in mittleren Breiten anwendbar. Dies würde einen Datensatz ergeben, welcher sich hervorragend zur Satellitenvalidierung eignet.

Wasserdampf ist klimarelevant und hauptsächlich verantwortlich für den natürlichen Treibhauseffekt. Eine aktuelle Fragestellung in der Klimaforschung ist, ob der natürliche Treibhauseffekt durch die globale Erwärmung (anthropogener Treibhauseffekt) verstärkt wird. Aufschluss darüber kann nur die Suche nach Trends des atmosphärischen Wasserdampfs geben. Auf Grund der starken Variabilität des Wasserdampfs auf zeitlicher und räumlicher Skala werden hierfür Langzeitmessungen benötigt. Bisher basieren solche Langzeitserien auf Radiosondenmessungen, die auf Grund von mehrfachen technischen Updates der Sensoren durch künstliche Sprünge inhomogen sind und sich daher nicht für Trendstudien eignen. In Kapitel 6 wird ein neues Inversionsverfahren für den IWV entwickelt, welches FTIR- durch Radiosondenmessungen kalibriert und dabei eine Korrelation erreicht, die mit den besten Literaturwerten vergleichbar ist (Achsenabschnitt = 0.02 mm, Bias = 0.02 mm, SD = 0.27, R = 0.99). Dies ermöglicht die Ableitung einer IWV-Langzeitserie, die im Gegensatz zu aktuellen Radiosondenmessungen homogen ist. Es wird die Übertragung dieser Methode auf eine andere NDACC-Station (Jungfraujoch) erprobt. Für das Inversionsverfahren wird durch orts- und zeitgleiche Messungen mit zwei FTIR-Spektrometern eine Präzision < 0.05 mm nachgewiesen. Eine Bootstrap-Trendanalyse von 1996 bis 2008 ergibt einen signifikanten IWV-Trend (+0.79 mm/10 Jahre) über der Zugspitze (47.4° N, 11.0° E, 2964 m ü. NN), jedoch keinen über dem Jungfraujoch (46.5° N, 8.0° E, 3580 m ü. NN). Dadurch wird gezeigt, dass sich Trends des IWV bereits bei einem horizontalen Abstand von

≈ 250 km unterscheiden. Dieses Ergebnis stützt die aus Satellitenarbeiten seit kurzem bekannte Erkenntnis, dass IWV-Trends über dem Land räumlich hoch variabel sind. Es gibt weltweit mehr als zehn andere FTIR-Stationen des NDACC-Netzwerks mit Messungen, die mehr als ein Jahrzehnt zurückreichen. Auf Grund der globalen Abdeckung mit FTIR-Stationen würde eine Trendstudie nach der vorgestellten Methode helfen, die Variabilität von Trends im IWV auf der globalen Skala zu verstehen.

LITERATURVERZEICHNIS

- Allen, D. R., J. L. Stanford, M. A. López-Valverde, N. Nakamura, D. J. Lary, A. R. Douglass, M. C. Cerniglia, J. J. Remedios, und F. W. Taylor (1999), Observations of Middle Atmosphere CO from the UARS ISAMS during the Early Northern Winter 1991/92., *J. Atmos. Sci.*, 56, 563–583, doi:10.1175/1520-0469(1999)056.
- Auer, I., R. Böhm, A. Jurkovic, W. Lipa, A. Orlik, R. Potzmann, W. Schöner, M. Ungersböck, C. Matulla, K. Briffa, P. Jones, D. Efthymiadis, M. Brunetti, T. Nanni, M. Maugeri, L. Mercalli, O. Mestre, J.-M. Moisselin, M. Begert, G. Müller-Westermeier, V. Kveton, O. Bochnicek, P. Stastny, M. Lapin, S. Szalai, T. Szentimrey, T. Cegnar, M. Dolinar, M. Gajic-Capka, K. Zaninovic, Z. Majstorovic, und E. Nieplova (2007), HISTALP - Historical Instrumental Climatological Surface Time Series of the Greater Alpine Region, *Int. J. Climatol.*, 27, 17–46, doi:10.1002/joc.1377.
- Barret, B., E. Mahieu, M. Carleer, M. M. de Maziere, R. Colin, und R. J. Zander (1999), Tropospheric boundary layer investigations by differential ground-based solar FTIR spectrometry, in *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series*, Bd. 3821, herausgegeben von M. Carleer, M. Hilton, T. Lamp, R. Reuter, G. M. Russwurm, K. Schaefer, K. Weber, K. Weitkamp, J.-P. Wolf, und L. Woppowa, S. 116–123.
- Barret, B., P. Ricaud, M. L. Santee, J.-L. Attié, J. Urban, E. Le Flochmoën, G. Bert het, D. Murtagh, P. Eriksson, A. Jones, J. de La Noë, E. Dupuy, L. Froidevaux, N. J. Livesey, J. W. Waters, und M. J. Filipiak (2006), Intercomparisons of trace gases profiles from the Odin/SMR and Aura/MLS limb sounders, *J. Geophys. Res.*, 111, D21,302, doi:10.1029/2006JD007305.
- Bortner, M. H., R. H. Kummeler, und J. L. S. (1973), Carbon monoxide in the earth's atmosphere, *Water Air Soil Pollut.*, 3, 17–52.
- Bowman, K. W., C. D. Rodgers, S. S. Kulawik, J. Worden, E. Sarkissian, G. Osterman, T. Steck, M. Lou, A. Eldering, M. Shephard, H. Worden, M. Lampel, S. Clough, P. Brown, C. Rinsland, M. Gunson, und R. Beer (2006), Tropospheric Emission Spectrometer: Retrieval Method and Error Analysis, *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, 44, 1297–1307, doi:10.1109/TGRS.2006.871234.

- Brasseur, G., und S. Solomon (1986), *Aeronomy of the Middle Atmosphere Dynamics*, Atmospheric and Oceanographic Sciences Library, 2 Aufl., Springer.
- Brasseur, G. P., J. J. Orlando, und G. S. Tyndall (1999), *Atmospheric Chemistry and Global Change*, Oxford University Press.
- Christy, J. R., R. W. Spencer, und E. S. Lobl (1998), Analysis of the Merging Procedure for the MSU Daily Temperature Time Series., *J. Climate*, 11, 2016–2041.
- Chubachi, S. (1985), A special ozone observation at Syowa station, Antarctica from February 1982 to January 1983, in *Atmospheric ozone; Proceedings of the Quadrennial*, herausgegeben von C. S. Zerefos & A. Ghazi, S. 285.
- Clancy, R. T., D. O. Muhleman, und M. Allen (1984), Seasonal variability of CO in the terrestrial mesosphere, *J. Geophys. Res.*, 89, 9673–9676, doi:10.1029/JD089iD06p09673.
- Clerbaux, C., P.-F. Coheur, D. Hurtmans, B. Barret, M. Carleer, R. Colin, K. Semeniuk, J. C. McConnell, C. Boone, und P. Bernath (2005), Carbon monoxide distribution from the ACE-FTS solar occultation measurements, *J. Geophys. Res.*, 32, L16S01, doi:10.1029/2005GL022394.
- Connor, B. J., A. Parrish, J.-J. Tsou, und M. P. McCormick (1995), Error analysis for the ground-based microwave ozone measurements during STOIC, *J. Geophys. Res.*, 100, 9283–9291, doi:10.1029/94JD00413.
- Crutzen, P. J. (1983), Atmospheric interactions - homogeneous gas reactions of C, N, and S containing compounds, in *The Major Biochemical Cycles and Their Interactions*, SCOPE 21, S. 67–114, Bolin, B. and Cook, R. B., Wiley, Chichester.
- Daniel, J. S., und S. Solomon (1998), On the climate forcing of carbon monoxide, *J. Geophys. Res.*, 103, 13,249–13,260, doi:10.1029/98JD00822.
- Deeter, M. N., L. K. Emmons, G. L. Francis, D. P. Edwards, J. C. Gille, J. X. Warner, B. Khattatov, D. Ziskin, J.-F. Lamarque, S.-P. Ho, V. Yudin, J.-L. Attié, D. Packman, J. Chen, D. Mao, und J. R. Drummond (2003), Operational carbon monoxide retrieval algorithm and selected results for the MOPITT instrument, *J. Geophys. Res.*, 108, 4399–4409, doi:10.1029/2002JD003186.
- Dudhia, A., V. L. Jay, und C. D. Rodgers (2002), Microwindow selection for high-spectral-resolution sounders, *Appl. Opt.*, 41, 3665–3673, doi:10.1364/AO.41.003665.

- Duncan, B. N., I. Bey, M. Chin, L. J. Mickley, T. D. Fairlie, R. V. Martin, und H. Matsueda (2003), Indonesian wildfires of 1997: Impact on tropospheric chemistry, *J. Geophys. Res.*, *108*, 4458, doi:10.1029/2002JD003195.
- Dupuy, É., J. Urban, P. Ricaud, É. Le Flochmoën, N. Lautié, D. Murtagh, J. De La Noë, L. El Amraoui, P. Eriksson, P. Forkman, U. Frisk, F. Jégou, C. Jiménez, und M. Olberg (2004), Strato-mesospheric measurements of carbon monoxide with the Odin Sub-Millimetre Radiometer: Retrieval and first results, *Geophys. Res. Lett.*, *31*, L20,101, doi:10.1029/2004GL020558.
- Echle, G., T. von Clarmann, A. Dudhia, J.-M. Flaud, B. Funke, N. Glatthor, B. Kerridge, M. López-Puertas, F. J. Martín-Torres, und G. P. Stiller (2000), Optimized Spectral Microwindows for Data Analysis of the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding on the Environmental Satellite, *Appl. Opt.*, *39*, 5531–5540, doi:10.1364/AO.39.005531.
- Edwards, D. P., L. K. Emmons, D. A. Hauglustaine, D. A. Chu, J. C. Gille, Y. J. Kaufman, G. Pétron, L. N. Yurganov, L. Giglio, M. N. Deeter, V. Yudin, D. C. Ziskin, J. Warner, J.-F. Lamarque, G. L. Francis, S. P. Ho, D. Mao, J. Chen, E. I. Grechko, und J. R. Drummond (2004), Observations of carbon monoxide and aerosols from the Terra satellite: Northern Hemisphere variability, *J. Geophys. Res.*, *109*, D24,202, doi:10.1029/2004JD004727.
- Farman, J. C., B. G. Gardiner, und J. D. Shanklin (1985), Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction, *Nature*, *315*, 207–210, doi:10.1038/315207a0.
- Fiorucci, I., G. Muscari, C. Bianchi, P. Di Girolamo, F. Esposito, G. Grieco, D. Summa, G. Bianchini, L. Palchetti, M. Cacciani, T. Di Iorio, G. Pavese, D. Cimini, und R. L. de Zafra (2008), Measurements of low amounts of precipitable water vapor by millimeter wave spectroscopy: An intercomparison with radiosonde, Raman lidar, and Fourier transform infrared data, *J. Geophys. Res.*, *113*, D14,314, doi:10.1029/2008JD009831.
- Fischer, H., M. Lawrence, C. Gurk, P. Hoor, J. Lelieveld, M. I. Hegglin, D. Brunner, und C. Schiller (2006), Model simulations and aircraft measurements of vertical, seasonal and latitudinal O_3 and CO distributions over Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, *6*, 339–348.
- Forkman, P., P. Eriksson, A. Winnberg, R. R. Garcia, und D. Kinnison (2003), Longest continuous ground-based measurements of mesospheric CO, *Geophys. Res. Lett.*, *30*, 1532, doi:10.1029/2003GL016931.
- Forster, C., U. Wandinger, G. Wotawa, P. James, I. Mattis, D. Althausen, P. Simmonds, S. O'Doherty, S. G. Jennings, C. Kleefeld, J. Schneider, T. Trickl,

- S. Kreipl, H. Jäger, und A. Stohl (2001), Transport of boreal forest fire emissions from Canada to Europe, *J. Geophys. Res.*, 106, 22,887–22,906, doi:10.1029/2001JD900115.
- Garcia, R. R., D. R. Marsh, D. E. Kinnison, B. A. Boville, und F. Sassi (2007), Simulation of secular trends in the middle atmosphere, 1950–2003, *J. Geophys. Res.*, 112, D09,301, doi:10.1029/2006JD007485.
- Gardiner, T., A. Forbes, M. de Mazière, C. Vigouroux, E. Mahieu, P. Demoulin, V. Velasco, J. Notholt, T. Blumenstock, F. Hase, I. Kramer, R. Sussmann, W. Stremme, J. Mellqvist, A. Strandberg, K. Ellingsen, und M. Gauss (2008), Trend analysis of greenhouse gases over Europe measured by a network of ground-based remote FTIR instruments, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 6719–6727.
- Goody, R. M., und Y. L. Yung (1989), *Atmospheric Radiation - Theoretical Basis*, 2 Aufl., Oxford University Press.
- Griffith, H. (1986), *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York.
- Groisman, P. Y., R. W. Knight, T. R. Karl, D. R. Easterling, B. Sun, und J. H. Lawrimore (2004), Contemporary Changes of the Hydrological Cycle over the Contiguous United States: Trends Derived from In Situ Observations, *J. Hydrometeorol.*, 5, 64–85, doi:10.1175/1525-7541(2004)005.
- Hansen, J. E., und A. A. Lacis (1991), Sun and water in the greenhouse, *Nature*, S, 467.
- Holloway, T., H. Levy, und P. Kasibhatla (2000), Global distribution of carbon monoxide, *J. Geophys. Res.*, 105, 12,123–12,148, doi:10.1029/1999JD901173.
- Holton, J. R. (2004), *An Introduction to Dynamic Meteorology*, 4 Aufl., Elsevier Ltd, Oxford.
- Horvath, H. (1993), Atmospheric light absorption - a review, *Atm. Env.*, 27A, 293–317.
- Hurrell, J. W., und K. E. Trenberth (1997), Spurious trends in satellite MSU temperatures from merging different satellite records, *Nature*, 386, 164–167.
- Hurrell, J. W., und K. E. Trenberth (1998), Difficulties in Obtaining Reliable Temperature Trends: Reconciling the Surface and Satellite Microwave Sounding Unit Records., *J. Climate*, 11, 945–967, doi:10.1175/1520-0442(1998)011.
- IPCC (2007), *Fourth Assessment Report: Climate Change 2007, Intergovernmental Panel on Climate Change.*, Cambridge University Press, Cambridge, <http://www.ipcc.ch/>.

- Jin, J. J., K. Semeniuk, A. I. Jonsson, S. R. Beagley, J. C. McConnell, C. D. Boone, K. A. Walker, P. F. Bernath, C. P. Rinsland, E. Dupuy, P. Ricaud, J. De La Noë, J. Urban, und D. Murtagh (2005), Co-located ACE-FTS and Odin/SMR stratospheric-mesospheric CO 2004 measurements and comparison with a GCM, *J. Geophys. Res.*, *32*, L15S03, doi:10.1029/2005GL022433.
- Jones, N. B., C. P. Rinsland, J. B. Liley, und J. Rosen (2001), Correlation of aerosol and carbon monoxide at 45°S: Evidence of biomass burning emissions, *Geophys. Res. Lett.*, *28*, 709–712, doi:10.1029/2000GL012203.
- Jones, N. B., Y. Kasai, E. Dupuy, Y. Murayama, J. Urban, B. Barret, M. Sinnhuber, A. Kagawa, T. Koshiro, P. Ricaud, und D. Murtagh (2007), Stratospheric CO measured by a ground-based Fourier Transform Spectrometer over Poker Flat, Alaska: Comparisons with Odin/SMR and a 2-D model, *J. Geophys. Res.*, *112*, D20,303, doi:10.1029/2006JD007916.
- Kasai, Y. J., T. Koshiro, M. Endo, N. B. Jones, und Y. Murayama (2005), Ground-based measurement of strato mesospheric CO by a FTIR spectrometer over Poker Flat, Alaska, *Adv. Space Res.*, *35*, 2024–2030, doi:10.1016/j.asr.2005.04.099.
- Kiehl, J. T., und K. E. Trenberth (1997), Earth's Annual Global Mean Energy Budget., *Bull. Amer. Astron. Soc.*, *78*, 197–197, doi:10.1175/1520-0477(1997)078.
- Koike, M., N. B. Jones, P. I. Palmer, H. Matsui, Y. Zhao, Y. Kondo, Y. Matsumi, und H. Tanimoto (2006), Seasonal variation of carbon monoxide in northern Japan: Fourier transform IR measurements and source-labeled model calculations, *J. Geophys. Res.*, *111*, D15,306, doi:10.1029/2005JD006643.
- Leiterer, U., D. Althausen, K. Franke, A. Katz, und F. Wegner (2005), Correlation method for RS80-A Humicap humidity profiles and their validation by lidar backscattering profiles in tropical cirrus clouds, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, *22*, 18–29.
- Liljequist, G. H., und K. Cihak (1984), *Allgemeine Meteorologie*, Atmospheric and Oceanographic Sciences Library, 3 Aufl., Vieweg & Sohn.
- Logan, J. A., M. J. Prather, S. C. Wofsy, und M. B. McElroy (1981), Tropospheric chemistry - A global perspective, *J. Geophys. Res.*, *86*, 7210–7254, doi:10.1029/JC086iC08p07210.
- López-Valverde, M. A., M. López-Puertas, J. J. Remedios, C. D. Rodgers, F. W. Taylor, E. C. Zipf, und P. W. Erdman (1996), Validation of measurements of carbon monoxide from the improved stratospheric and mesospheric sounder, *J. Geophys. Res.*, *101*, 9929–9956, doi:10.1029/95JD01715.

- Mahieu, E., P. Duchatelet, P. Demoulin, K. A. Walker, E. Dupuy, L. Froidevaux, C. Randall, V. Catoire, K. Strong, C. D. Boone, P. F. Bernath, J.-F. Blavier, T. Blumenstock, M. Coffey, M. de Mazière, D. Griffith, J. Hannigan, F. Hase, N. Jones, K. W. Jucks, A. Kagawa, Y. Kasai, Y. Mebarki, S. Mikuteit, R. Nassar, J. Notholt, C. P. Rinsland, C. Robert, O. Schrems, C. Senten, D. Smale, J. Taylor, C. Tétard, G. C. Toon, T. Warneke, S. W. Wood, R. Zander, und C. Servais (2008), Validation of ACE-FTS v2.2 measurements of HCl, HF, CCl₃F and CCl₂F₂ using space-, balloon- and ground-based instrument observations, *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 6199–6221.
- Mieruch, S., S. Noël, H. Bovensmann, und J. P. Burrows (2008), Analysis of global water vapour trends from satellite measurements in the visible spectral range, *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 491–504.
- Miloshevich, L. M., H. Vömel, A. Paukkunen, A. J. Heymsfield, und S. J. Oltmans (2001), Characterization and Correction of Relative Humidity Measurements from Vaisala RS80-A Radiosondes at Cold Temperatures, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, **18**, 135–156, doi:10.1175/1520-0426(2001)018.
- Miloshevich, L. M., A. Paukkunen, H. Vömel, und S. J. Oltmans (2004), Development and Validation of a Time-Lag Correction for Vaisala Radiosonde Humidity Measurements, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, **21**, 1305–1327, doi: 10.1175/1520-0426(2004)021.
- Miloshevich, L. M., H. Vömel, D. N. Whiteman, B. M. Lesht, F. J. Schmidlin, und F. Russo (2006), Absolute accuracy of water vapor measurements from six operational radiosonde types launched during AWEX-G and implications for AIRS validation, *J. Geophys. Res.*, **111**, D09S10, doi:10.1029/2005JD006083.
- Morland, J., B. Deuber, D. G. Feist, L. Martin, S. Nyeki, N. Kämpfer, C. Mätzler, P. Jeannot, und L. Vuilleumier (2006), The STARTWAVE atmospheric water database, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 2039–2056.
- Notholt, J., G. C. Toon, C. P. Rinsland, N. S. Pougatchev, N. B. Jones, B. J. Connor, R. Weller, M. Gautrois, und O. Schrems (2000), Latitudinal variations of trace gas concentrations in the free troposphere measured by solar absorption spectroscopy during a ship cruise, *J. Geophys. Res.*, **105**, 1337–1350, doi: 10.1029/1999JD900940.
- Palm, M., C. Melsheimer, S. Noël, J. Notholt, J. Burrows, und O. Schrems (2008), Integrated water vapor above Ny Ålesund, Spitsbergen: a multisensor intercomparison, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **8**, 21,171–21,199.
- Paton-Walsh, C., N. B. Jones, S. R. Wilson, V. Haverd, A. Meier, D. W. T. Griffith, und C. P. Rinsland (2005), Measurements of trace gas emissions from Australian

- forest fires and correlations with coincident measurements of aerosol optical depth, *J. Geophys. Res.*, *110*, D24,305, doi:10.1029/2005JD006202.
- Pfister, G., G. Pétron, L. K. Emmons, J. C. Gille, D. P. Edwards, J.-F. Lamarque, J.-L. Attie, C. Granier, und P. C. Novelli (2004), Evaluation of CO simulations and the analysis of the CO budget for Europe, *J. Geophys. Res.*, *109*, D19,304, doi:10.1029/2004JD004691.
- Philipona, R., B. Duerr, C. Marty, A. Ohmura, und M. Wild (2004), Radiative Forcing - Measured at Earth's Surface - Corroborate the Increasing Greenhouse Effect, *Geophys. Res. Lett.*, *31*, doi:10.1029/2003GL018765.
- Philipona, R., B. Dürr, A. Ohmura, und C. Ruckstuhl (2005), Anthropogenic greenhouse forcing and strong water vapor feedback increase temperature in Europe, *Geophys. Res. Lett.*, *32*, L19,809, doi:10.1029/2005GL023624.
- Pougatchev, N. S., und C. P. Rinsland (1995), Spectroscopic study of the seasonal variation of carbon monoxide vertical distribution above Kitt Peak., *J. Geophys. Res.*, *100*, 1409–1416, doi:10.1029/94JD02387.
- Pougatchev, N. S., N. B. Jones, B. J. Connor, C. P. Rinsland, E. Becker, M. T. Coffey, V. S. Connors, P. Demoulin, A. V. Dzhola, H. Fast, E. I. Grechko, J. W. Hannigan, M. Koike, Y. Kondo, E. Mahieu, W. G. Mankin, R. L. Mittermeier, J. Notholt, H. G. Reichle, Jr., B. Sen, L. P. Steele, G. C. Toon, L. N. Yurganov, R. Zander, und Y. Zhao (1998), Ground-based infrared solar spectroscopic measurements of carbon monoxide during 1994 Measurement of Air Pollution from Space flights., *J. Geophys. Res.*, *103*, 19,317–19,325, doi:10.1029/97JD02889.
- Randel, D. L., T. J. Greenwald, T. H. Vonder Haar, G. L. Stephens, M. A. Ringerud, und C. L. Combs (1996), A New Global Water Vapor Dataset., *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, *77*, 1233–1254, doi:10.1175/1520-0477(1996)077.
- Rinsland, C. P., R. E. Boughner, J. C. Larsen, G. M. Stokes, und J. W. Brault (1984), Diurnal variations of atmospheric nitric oxide - Ground-based infrared spectroscopic measurements and their interpretation with time-dependent photochemical model calculations, *J. Geophys. Res.*, *89*, 9613–9622, doi:10.1029/JD089iD06p09613.
- Rinsland, C. P., M. R. Gunson, R. Zander, und M. Lopez-Puertas (1992), Middle and upper atmosphere pressure-temperature profiles and the abundances of CO₂ and CO in the upper atmosphere from ATMOS/Spacelab 3 observations, *J. Geophys. Res.*, *97*, 20,479–20,495.

- Rinsland, C. P., N. B. Jones, B. J. Connor, J. A. Logan, N. S. Pougatchev, A. Goldman, F. J. Murcray, T. M. Stephen, A. S. Pine, R. Zander, E. Mahieu, und P. Demoulin (1998), Northern and southern hemisphere ground-based infrared spectroscopic measurements of tropospheric carbon monoxide and ethane, *J. Geophys. Res.*, *103*, 28,197–28,217, doi:10.1029/98JD02515.
- Rinsland, C. P., A. Goldman, F. J. Murcray, T. M. Stephen, N. S. Pougatchev, J. Fishman, S. J. David, R. D. Blatherwick, P. C. Novelli, N. B. Jones, und B. J. Connor (1999), Infrared solar spectroscopic measurements of free tropospheric CO, C₂H₆, and HCN above Mauna Loa, Hawaii: Seasonal variations and evidence for enhanced emissions from the Southeast Asian tropical fires of 1997–1998, *J. Geophys. Res.*, *104*, 18,667–18,680, doi:10.1029/1999JD900366.
- Rinsland, C. P., E. Mahieu, R. Zander, P. Demoulin, J. Forrer, und B. Buchmann (2000), Free tropospheric CO, C₂H₆, and HCN above central Europe: Recent measurements from the Jungfraujoch station including the detection of elevated columns during 1998, *J. Geophys. Res.*, *105*, 24,235–24,249, doi:10.1029/2000JD900371.
- Rinsland, C. P., N. B. Jones, B. J. Connor, S. W. Wood, A. Goldman, T. M. Stephen, F. J. Murcray, L. S. Chiou, R. Zander, und E. Mahieu (2002), Multiyear infrared solar spectroscopic measurements of HCN, CO, C₂H₆, and C₂H₂ tropospheric columns above Lauder, New Zealand (45°S latitude), *J. Geophys. Res.*, *107*, 4185, doi:10.1029/2001JD001150.
- Rodgers, C. D. (1976), Retrieval of Atmospheric Temperature and Composition from Remote Measurements of Thermal Radiation, *Geophys. Space Phys.*, *14*, 609–624, doi:10.1029/RG014i004p00609.
- Rodgers, C. D. (1990), Characterization and error analysis of profiles retrieved from remote sounding measurements, *J. Geophys. Res.*, *95*, 5587–5595, doi:10.1029/JD095iD05p05587.
- Rodgers, C. D. (2000), *Inverse Methods for Atmospheric Sounding: Theory and Practice, Series on Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics*, Bd. 2, World Scientific.
- Rodgers, C. D., und B. J. Connor (2003), Intercomparison of remote sounding instruments, *J. Geophys. Res.*, *108*, 4116, doi:10.1029/2002JD002299.
- Roedel, W. (2000), *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*, Springer.
- Ross, R. J., und W. P. Elliott (2001), Radiosonde-Based Northern Hemisphere Tropospheric Water Vapor Trends., *J. Climate*, *14*, 1602–1612, doi:10.1175/1520-0442(2001)014.

- Rothman, L. S., A. Barbe, D. C. Benner, L. R. Brown, C. Camy-Peyret, M. R. Carleer, K. Chance, C. Clerbaux, V. Dana, V. M. Devi, A. Fayt, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, D. Jacquemart, K. W. Jucks, W. J. Lafferty, J.-Y. Mandin, S. T. Massie, V. Nemtchinov, D. A. Newnham, A. Perrin, C. P. Rinsland, J. Schroeder, K. M. Smith, M. A. H. Smith, K. Tang, R. A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi, und K. Yoshino (2003), The HITRAN molecular spectroscopic database: edition of 2000 including updates through 2001, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 82, 5–44, doi:10.1016/S0022-4073(03)00146-8.
- Rothman, L. S., D. Jacquemart, A. Barbe, D. Chris Benner, M. Birk, L. R. Brown, M. R. Carleer, C. Chackerian, K. Chance, L. H. Coudert, V. Dana, V. M. Devi, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, J.-M. Hartmann, K. W. Jucks, A. G. Maki, J.-Y. Mandin, S. T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, J. Tennyson, R. N. Tolchenov, R. A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi, und G. Wagner (2005), The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 96, 139–204, doi: 10.1016/j.jqsrt.2004.10.008.
- Schanda, E. (1986), *Physical Fundamentals of Remote Sensing*, Springer.
- Schlager, H., und H. Huntrieser (2006), Projektbericht: Einfluss des Ferntransports auf die Verteilung klimarelevanter Spurenstoffe im Alpenraum und Mitteleuropa, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Institut für Physik der Atmosphäre Oberpfaffenhofen.
- Schneider, M., F. Hase, und T. Blumenstock (2006), Water vapour profiles by ground-based FTIR spectroscopy: study for an optimised retrieval and its validation, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 811–830.
- Seiler, G., und J. Fishman (1981), The distribution of carbon monoxide and ozone in the free troposphere, *J. Geophys. Res.*, 86, 7255–7265, doi:10.1029/JC086iC08p07255.
- Seiler, W. (1974), The cycle of atmospheric CO, *Tellus*, 26, 116–135.
- Seiler, W., und R. Conrad (1987), Contribution of tropical systems to the global budget of trace gases, especially CH_4 , H_2 , CO and N_2O , *The Geophisiology of Amazonia*, S. 133–160.
- Seiler, W., und J. Hahn (2001), The natural and anthropogenic greenhouse effect - Changing chemical composition of the atmosphere due to human activities, in *Climate of 21st Century: Changes and Risks*, S. 116–122, Wissenschaftliche Auswertungen, Hamburg.

- Seiler, W., und C. Junge (1970), Carbon Monoxide in the Atmosphere, *J. Geophys. Res.*, *75*, 2217–2226, doi:10.1029/JC075i012p02217.
- Solomon, S., R. R. Garcia, J. J. Olivero, R. M. Bevilacqua, P. R. Schwartz, R. T. Clancy, und D. O. Muhleman (1985), Photochemistry and transport of carbon monoxide in the middle atmosphere, *J. Atmos. Sci.*, *42*, 1072–1083, doi:10.1175/1520-0469(1985)042.
- Spivakovsky, C. M., J. A. Logan, S. A. Montzka, Y. J. Balkanski, M. Foreman-Fowler, D. B. A. Jones, L. W. Horowitz, A. C. Fusco, C. A. M. Brenninkmeijer, M. J. Prather, S. C. Wofsy, und M. B. McElroy (2000), Three-dimensional climatological distribution of tropospheric OH: Update and evaluation, *J. Geophys. Res.*, *105*, 8931–8980, doi:10.1029/1999JD901006.
- Steck, T. (2002), Methods for determining regularization for atmospheric retrieval problems, *Appl. Opt.*, *41*, 1788–1797, doi:10.1364/AO.41.001788.
- Steck, T., und T. von Clarmann (2001), Constrained Profile Retrieval Applied to the Observation Mode of the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding, *Appl. Opt.*, *40*, 3559–3571, doi:10.1364/AO.40.003559.
- Suortti, T. M., A. Kats, R. Kivi, N. Kämpfer, U. Leiterer, L. M. Miloshevich, R. Neuber, A. Paukkunen, P. Ruppert, H. Vömel, und V. Yushkov (2008), Tropospheric Comparisons of Vaisala Radiosondes and Balloon-Borne Frost-Point and Lyman- α Hygrometers during the LAUTLOS-WAVVAP Experiment, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, *25*, 149–166, doi:10.1175/2007JTECHA887.1.
- Sussmann, R., und T. Borsdorff (2007), Technical Note: Interference errors in infrared remote sounding of the atmosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, *7*, 3537–3557.
- Sussmann, R., und M. Buchwitz (2005), Initial validation of ENVISAT/SCIAMACHY columnar CO by FTIR profile retrievals at the Ground-Truthing Station Zugspitze, *Atmos. Chem. Phys.*, *5*, 1497–1503.
- Sussmann, R., und C. Camy-Peyret (2002), Germany for AIRS/IASI Validation, Phase I Report, EUMETSAT, *Techn. ber.*, Ground-Truthing Center Zugspitze.
- Sussmann, R., und K. Schäfer (1997), Infrared spectroscopy of tropospheric trace gases: combined analysis of horizontal and vertical column abundances, *Appl. Opt.*, *36*, 735–741, doi:10.1364/AO.36.000735.
- Sussmann, R., W. Stremme, M. Buchwitz, und R. de Beek (2005a), Validation of ENVISAT/SCIAMACHY columnar methane by solar FTIR spectrometry at the Ground-Truthing Station Zugspitze, *Atmos. Chem. Phys.*, *5*, 2419–2429.

- Sussmann, R., W. Stremme, J. P. Burrows, A. Richter, W. Seiler, und M. Rettinger (2005b), Stratospheric and tropospheric NO₂ variability on the diurnal and annual scale: a combined retrieval from ENVISAT/SCIAMACHY and solar FTIR at the Permanent Ground-Truthing Facility Zugspitze/Garmisch, *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 2657–2677.
- Sussmann, R., M. Rettinger, und T. Borsdorff (2009), The new TCCON-FTS site at Garmisch, Germany(47°N, 11°E, 745m a.s.l.): Set up, first year of operation, and contribution to OCO and GOSAT validation, *Geophys. Res. Abstracts*, **11**, EGU2009–8780.
- Taylor, F. W., C. D. Rodgers, J. G. Whitney, S. T. Werrett, J. J. Barnett, G. D. Peskett, P. Venters, J. Ballard, C. W. P. Palmer, und R. J. Knight (1993), Remote sensing of atmospheric structure and composition by pressure modulator radiometry from space - The ISAMS experiment on UARS, *J. Geophys. Res.*, **S. 10**, 799–10,814, doi:10.1029/92JD03029.
- Tikhonov, A. (1963), On the solution of incorrectly stated problems and a method of regularization, *Dokl. Acad. Nauk SSSR*, **151**, 501–504.
- Tobin, D. C., H. E. Revercomb, R. O. Knuteson, B. M. Lesht, L. L. Strow, S. E. Hannon, W. F. Feltz, L. A. Moy, E. J. Fetzer, und T. S. Cress (2006), Atmospheric Radiation Measurement site atmospheric state best estimates for Atmospheric Infrared Sounder temperature and water vapor retrieval validation, *J. Geophys. Res.*, **111**, D09S14, doi:10.1029/2005JD006103.
- Trenberth, K. E., J. Fasullo, und L. Smith (2005), Trends and variability in column-integrated atmospheric water vapor, *Clim. Dyn.*, **24**, 741–758, doi:10.1007/s00382-005-0017-4.
- Trenberth, K. E., P. D. Jones, P. Ambenje, R. Bojariu, D. Easterling, A. Klein Tank, D. Parker, R. F., J. A. Renwick, M. Rusticucci, B. Soden, und P. Zhai (2007), Observations: Surface and Atmospheric Climate Change: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., et al., (eds.)], *Techn. ber.*, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Velazco, V., J. Notholt, T. Warneke, M. Lawrence, H. Bremer, J. Drummond, A. Schulz, J. Krieg, und O. Schrems (2005), Latitude and altitude variability of carbon monoxide in the Atlantic detected from ship-borne Fourier transform spectrometry, model, and satellite data, *J. Geophys. Res.*, **110**, D9306, doi:10.1029/2004JD005351.
- Velazco, V., S. W. Wood, M. Sinnhuber, I. Kramer, N. B. Jones, Y. Kasai, J. Notholt, T. Warneke, T. Blumenstock, F. Hase, F. J. Murcray, und O. Schrems (2007),

- Annual variation of strato-mesospheric carbon monoxide measured by ground-based Fourier transform infrared spectrometry, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1305–1312.
- von Clarmann, T., und G. Echle (1998), Selection of Optimized Microwindows for Atmospheric Spectroscopy, *Appl. Opt.*, 37, 7661–7669, doi:10.1364/AO.37.007661.
- Vonder Haar, T. H., J. M. Forsythe, D. McKague, D. Randel, B. C. Ruston, und S. Woo (2003), Continuation of the NVAP global water vapor data sets for Pathfinder science analysis, Science and Technology Corporation Technical Report, *Techn. Ber. 3333*, American Geophysical Union.
- Vonder Haar, T. H., J. Forsythe, J. Juo, D. L. Randel, und S. Woo (2005), Water vapor trends and variability from the global NVAP dataset, 16th Symposium on Global Change and Climate Variations, *Techn. ber.*, American Meteorological Society, San Diego, California.
- Wagner, T., S. Beirle, M. Grzegorski, und U. Platt (2005), Global Trends (1996–2003) of total column precipitable water observed by Global Ozone Monitoring Experiment (GOME) on ERS-2 and their relation to near-surface temperature, *J. Geophys. Res.*, 111, D12,102, doi:10.1029/2005JD006523.
- Wang, J., H. L. Cole, D. J. Carlson, E. R. Miller, K. Beierle, A. Paukkunen, und T. K. Laine (2002), Corrections of Humidity Measurement Errors from the Vaisala RS80 Radiosonde-Application to TOGA COARE Data, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, 19, 981–1002, doi:10.1175/1520-0426(2002)019.
- Warneck, P. (1988), Chemistry of the natural atmosphere, *Orlando FL Academic Press Inc International Geophysics Series*, 41.
- Wentz, F. J., und M. Schabel (1998), Effects of satellite orbital decay on MSU lower tropospheric temperature trends, *Nature*, 394, 661–664.
- Wentz, F. J., und M. Schabel (2000), Precise climate monitoring using complementary satellite data sets, *Nature*, 403, 414–416, doi:10.1038/35000184.
- WMO (2007), *Scientific Assessment of Ozone Depletion:2006, Global Ozone Research and Monitoring Project*, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland.
- Worden, J., S. S. Kulawik, M. W. Shephard, S. A. Clough, H. Worden, K. Bowman, und A. Goldman (2004), Predicted errors of tropospheric emission spectrometer nadir retrievals from spectral window selection, *J. Geophys. Res.*, 109, D09,308, doi:10.1029/2004JD004522.

- Yurganov, L. N., T. Blumenstock, E. I. Grechko, F. Hase, E. J. Hyer, E. S. Kasischke, M. Koike, Y. Kondo, I. Kramer, F.-Y. Leung, E. Mahieu, J. Mellqvist, J. Notholt, P. C. Novelli, C. P. Rinsland, H. E. Scheel, A. Schulz, A. Strandberg, R. Sussmann, H. Tanimoto, V. Velazco, R. Zander, und Y. Zhao (2004), A quantitative assessment of the 1998 carbon monoxide emission anomaly in the Northern Hemisphere based on total column and surface concentration measurements, *J. Geophys. Res.*, *109*, D15,305, doi:10.1029/2004JD004559.
- Yurganov, L. N., P. Duchatelet, A. V. Dzhola, D. P. Edwards, F. Hase, I. Kramer, E. Mahieu, J. Mellqvist, J. Notholt, P. C. Novelli, A. Rockmann, H. E. Scheel, M. Schneider, A. Schulz, A. Strandberg, R. Sussmann, H. Tanimoto, V. Velazco, J. R. Drummond, und J. C. Gille (2005), Increased Northern Hemispheric carbon monoxide burden in the troposphere in 2002 and 2003 detected from the ground and from space, *Atmos. Chem. Phys.*, *5*, 563–573.
- Zander, R., E. Mahieu, P. Demoulin, P. Duchatelet, G. Roland, C. Servais, M. de Mazière, S. Reimann, und C. P. Rinsland (2008), Our changing atmosphere: Evidence based on long-term infrared solar observations at the Jungfraujoch since 1950, *Sci. Total Environ.*, *391*, 184–195.
- Zhao, Y., Y. Kondo, F. J. Murcray, X. Liu, M. Koike, K. Kita, H. Nakajima, I. Murata, und K. Suzuki (1997), Carbon monoxide column abundances and tropospheric concentrations retrieved from high resolution ground-based infrared solar spectra at 43.5°N over Japan, *J. Geophys. Res.*, *102*, 23,403–23,412, doi:10.1029/97JD01970.
- Zhao, Y., K. Strong, Y. Kondo, M. Koike, Y. Matsumi, H. Irie, C. P. Rinsland, N. B. Jones, K. Suzuki, H. Nakajima, H. Nakane, und I. Murata (2002), Spectroscopic measurements of tropospheric CO, C₂H₆, C₂H₂, and HCN in northern Japan, *J. Geophys. Res.*, *107*, 4343, doi:10.1029/2001JD000748.

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

2.1	Aufbau der Erdatmosphäre	18
2.2	Strahlengang des Sonnenlichts durch die Atmosphäre	21
2.3	Absorption solarer Strahlung in der Atmosphäre	22
2.4	VMR-Profile von Spurengasen	24
2.5	Schwingungs-Rotationsenergieniveaus	28
2.6	Verbreiterung von Absorptionslinien	31
2.7	Schematischer Aufbau eines FTIR-Spektrometers	33
3.1	Vorwärtsrechnung der Absorption in den CO-Mikrowindows	57
3.2	Apriori-Profil und -Kovarianzmatrix von CO	58
3.3	CO-Flugzeugprofile versus FTIR-Profile	60
3.4	Averaging-Kernels der Standardinversion von CO	61
3.5	Klimatologische CO-Variabilität im Vergleich zum Smoothingfehler	62
3.6	Interferenz-Kernels der Standardinversion von CO	63
3.7	O ₃ -Apriori-Profil und -Kovarianzmatrix aus Radiosonden	64
3.8	H ₂ O-Apriori-Profil und -Kovarianzmatrix aus Radiosonden	64
3.9	N ₂ O-Apriori-Profil und -Kovarianzmatrix aus Flugzeugprofilen	65
3.10	CO ₂ -Apriori-Profil und -Kovarianzmatrix aus Flugzeugprofilen	65
3.11	Interferenzfehler abhängig von der Mikrowindow-Wahl	67
3.12	Minimierung von Interferenzfehlern	70
4.1	Teilsäulen-Kernels für Regularisierung in unterschiedlichen Größen	85
4.2	Teilsäulen-Kernel für CO in der Grenzschicht	89
4.3	Höhenaufgelöste Zeitserie von troposphärischem CO	92
4.4	Höhenaufgelöster Jahresgang von troposphärischem CO	94
4.5	Vertikaler Profilgradient von troposphärischem CO	99
4.6	Teilsäulen-Zeitreihe von CO in der Grenzschicht	101
4.7	Höhenaufgelöste Anomalien von troposphärischem CO	103
5.1	Chemie und Transport von strato-mesosphärischem CO	110
5.2	Spektrale Signatur von strato-mesosphärischem CO	115
5.3	Optimierte Sensitivität für strato-mesosphärisches CO über 24 km	117
5.4	Variabilität von strato-mesosphärischem CO über mittleren Breiten	120
5.5	Tag-zu-Tag-Variabilität von strato-mesosphärischem CO über mittleren Breiten	124

5.6	Breitengradabhängigkeit der Variabilität von strato-mesosphärischem CO . . .	125
6.1	Mikrowindows für die Inversion des Iwv	134
6.2	Garmischer Radiosonden und Iwv-Apriori-Profil	136
6.3	Kalibrierung der Inversion des Iwv mit Radiosonden	137
6.4	Präzision des optimierten Iwv-Inversionsverfahrens	140
6.5	Langzeitserie des Iwv über der Zugspitze mit Trendanalyse	145
6.6	Langzeitserie des Iwv über dem Jungfraujoch mit Trendanalyse	146

TABELLENVERZEICHNIS

3.1	Interferenzfehler abhängig von der Regularisierung und Mikrowindow-Wahl . .	69
3.2	Optimale Regularisierungsstärken für die Interferenzspezies	71
4.1	Literaturübersicht: CO-Regularisierung und resultierende Höhenauflösung . .	83
4.2	Smoothingfehler der CO-Teilsäulen für verschiedene Regularisierungen . . .	86
4.3	Statistik und Präzision der Messung von CO über der Zugspitze	90
4.4	Höhenaufgelöster Jahresgang von troposphärischem CO	95
4.5	FTIR- versus Flugzeugmessungen von troposphärischem CO	97
4.6	Vertikaler Profilgradient von troposphärischem CO	100
4.7	Höhenaufgelöste Anomalien von troposphärischem CO	104
6.1	Präzision und Bias der Iwv-Messung	139
6.2	Korrelation von bodengebundenen Sondierungssystemen mit Radiosonden . .	141
6.3	Existenz und Signifikanz von Trends des Iwv	147

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

ACE	Atmospheric Chemistry Experiment
AIRS	Atmospheric Infrared Sounder
ATMOS	Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy Experiment
BASIL	Basilicata
dofs	Degrees of Freedom for Signal
ECMWF	European Centre for Medium-Range Weather Forecasts
ENVISAT	Environmental Satellite
ERA-40	ECMWF Re-Analysis Project
ERS-2/GOME	European Remote Sensing Satellite / Global Ozone Monitoring Experiment
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoff
FLEXPART	Langrangian Particle Dispersion Model
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
FTS	Fourier-Transform-Spektrometer
FWHM	Full Width at Half Maximum
GBMS	Millimeter-Wave Spectrometer
GIRPAS	Groupe Infrarouge de Physique Atmosphérique et Solaire
GPS	Global Positioning System
HITRAN1996	High-Temperature Spectroscopic Absorption Parameters Version 1996
HITRAN2000	High-Temperature Spectroscopic Absorption Parameters Version 2000
HITRAN2004	High-Temperature Spectroscopic Absorption Parameters Version 2004

IFS120HR IFS120 Series High Resolution FTIR Spectrometer

IFS125HR IFS125 Series High Resolution FTIR Spectrometer

ILS Instrumental Line Shape

IMK-IFU Institute for Meteorology and Climate Research - Atmospheric Environmental Research, <http://imk-ifu.fzk.de/113.php>

IPCC Intergovernmental Panel on Climate Change

IRWG Infrared Working Group, <http://www.acd.ucar.edu/irwg/>

ISAMS Improved Stratospheric and Mesospheric Sounder

IWV Integrated Water Vapour

LIDAR Light Detection and Ranging

MATCH Multi-scale Atmospheric Transport and Chemistry model

MOPITT Measurements of Pollution in the Troposphere

MOZART-2 Model for Ozone and Related Chemical Tracers Version 2

NASA National Aeronautics and Space Administration

NCAR The National Center for Atmospheric Research

NCEP National Center for Environmental Prediction

NDACC Network for the Detection of Atmospheric Composition Change, <http://www.ndacc.org>

NVMR Prozentuale Abweichung vom verwendeten Apriori-Profil in VMR

Odin Orbital Defence Initiative

OPD Optical Path Difference

PCOL Partial Column Moleküle/cm²

PFR Precision Filter Radiometer

ppb Parts per Billion, Teile pro Milliarde

ppm Parts per Million, Teile pro Million

RMS Root Mean Square

SCIAMACHY	Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Chartography
SD	Standard Deviation
SE	Standard Error of the Mean
SFIT2	Radiativ Transfer and Profile Retrieval Algorithm
SMR	Sub-Millimetre Radiometer
SNR	Signal-to-Noise Ratio
SPURT	Spurenstofftransport in der Tropopausenregion
SSM/I	Special Sensor Microwave Imager
SZA	Solar Zenith Angle
TROWARA	Tropospheric Water Vapour Radiometer
UARS	Upper Atmosphere Research Satellite
UV	Ultraviolett
VIS	Visible Light
VMR	Volume Mixing Ratio
WACCM	Whole-Atmosphere Community Climate Model

VERÖFFENTLICHUNGSLISTE

Im Rahmen dieser Arbeit konnten bereits einige Forschungsergebnisse veröffentlicht werden. Die einzelnen Publikationen sind im Folgenden aufgeführt:

Publikationen in internationalen Journalen

- [1] Borsdorff, T., und R. Sussmann (2009), On seasonality of stratomesospheric CO above mid-latitudes. New insight from solar FTIR spectrometry at Zugspitze and Garmisch, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L21804, doi:10.1029/2009GL040056.
- [2] Sussmann, R., T. Borsdorff, et al. (2009), Technical Note: New trends in column-integrated atmospheric water vapor - Method to harmonize and match long-term records from the FTIR network to radiosonde characteristics, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 13199-13233. <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/9/13199/2009/>
- [3] Dupuy, E., K. A. Walker, J. Kar, T. Borsdorff, R. Sussmann, et al. (2009), Validation of ozone measurements from the Atmospheric Chemistry Experiment (ACE), *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 287-343. <http://www.atmos-chem-phys.net/9/287/2009/>
- [4] Borsdorff, T. (2008), Interactive comment on "Technical Note: New ground-based FTIR measurements at Ile de LaRéunion: observations, error analysis, and comparisons with independent data" by C. Senten et al., *Atmos. Chem. Phys.*, 8, S71-S73. <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/8/827/2008/>
- [5] Clerbaux, C., M. George, S. Turquety, T. Borsdorff, R. Sussmann, et al. (2008), CO measurements from the ACE-FTS satellite instrument: data analysis and validation using ground-based, airborne and spaceborne observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2569-2594. <http://www.atmos-chem-phys.net/8/2569/2008/>
- [6] Sussmann, R., und T. Borsdorff (2007), Technical Note: Interference errors in infrared remote sounding of the atmosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3537-3557. <http://www.atmos-chem-phys.net/7/3537/2007/>

- [7] Sussmann, R., F. Forster, T. Borsdorff, et al., Satellite validation of column-averaged methane on global scale: harmonized data from 13 stations versus last generation of ENVISAT/SCIAMACHY retrievals, in Bearbeitung

Beiträge zu internationalen Konferenzen

- [8] Sussmann, R., M. Rettinger, T. Borsdorff, und F. Forster (2009), High precision measurements of column averaged CO₂ and CH₄ derived from near infrared FTS at the TCCON site Garmisch (47 °N, 11 °E, 744 m a. s. l.): First year of operational and contribution to OCO validation, *Proc Fifth Int. Symp. on Non-CO₂ Greenhouse Gases (NCGG-5)*, Wageningen, Holland, Juni 30 - Juli 3.
- [9] Dils, B., M. De Mazière, C. Vigouroux, F. Forster, R. Sussmann, T. Borsdorff, et al. (2009), Validation of methane data products from chemistry transport models and SCIAMACHY satellite retrieval algorithms, using a quasi-global network of FTIR stations, *Proc Fifth Int. Symp. on Non-CO₂ Greenhouse Gases (NCGG-5)*, Wageningen, Holland, Juni 30 - Juli 3.
- [10] Sussmann, R., F. Forster, T. Borsdorff, et al. (2009), Satellite validation of column-averaged methane on global scale: harmonized data from 13 stations versus last generation of ENVISAT/SCIAMACHY retrievals, *Proc Fifth Int. Symp. on Non-CO₂ Greenhouse Gases (NCGG-5)*, Wageningen, Holland, Juni 30 - Juli 3.
- [11] Sussmann, R., T. Borsdorff, M. Rettinger, et al. (2009), New trends in column-integrated water vapor. Method to harmonize and match long-term records from the FTIR network radiosonde characteristics, *WAVACS Workshop*, Schliersee, Deutschland, 17-19 Juni.
- [12] Borsdorff, T. (2009), First retrieval of mesospheric CO above mid-latitudes, *NDACC-IRWG Meeting*, Garmisch, Deutschland, 8 - 12 Juni.
- [13] Sussmann, R., T. Borsdorff, M. Rettinger, et al. (2009), Harmonized multi-station trends in column-integrated water vapor, *NDACC-IRWG Meeting*, Garmisch, Deutschland, 8 - 12 Juni.
- [14] Sussmann, R., F. Forster, T. Borsdorff et al. (2009), Optimized and harmonized FTIR retrieval strategy for CH₄ and N₂O columns and profiles, *NDACC-IRWG Meeting*, Garmisch, Deutschland, 8 - 12 Juni.
- [15] Sussmann, R., M. Rettinger, F. Forster und T. Borsdorff (2009), Global intercomparison of SCIAMACHY XCH₄ with NDACC FTS - what can we

learn for GOSAT validation by TCCON FTS, *TCCON Meeting*, Garmisch, Deutschland, 8 - 12 Juni.

- [16] Borsdorff, T., R. Sussmann, und M. Rettinger (2009), First detection of a seasonality of stratospheric CO above mid-latitudes via solar FTIR measurements. Analysis of one decade of observations at the NDACC Primary Station Zugspitze, *Geophys. Res. Abstracts*, 11, EGU2009-5053-10. <http://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2009/EGU2009-5053.pdf>
- [17] Sussmann, R., M. Rettinger, und T. Borsdorff (2009), The new TCCON-FTS site at Garmisch, Deutschland (47 °N, 11 °E, 744 m a. s. l.): Set up, first year of operation, and contribution to OCO and GOSAT validation, *Geophys. Res. Abstracts*, 11, EGU2009-8780. <http://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2009/EGU2009-8780.pdf>
- [18] Sussmann, R., F. Forster, T. Borsdorff, et al. (2009), A novel Tikhonov-based approach for harmonized high-accuracy retrieval of methane columns and profiles from NDACC FTIR network measurements. Application to global validation of ENVISAT/SCIAMACHY biases, *Geophys. Res. Abstracts*, 11, EGU2009-7869-2. <http://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2009/EGU2009-7869-2.pdf>
- [19] Sussmann, R., T. Borsdorff, M. Rettinger, et al. (2009), New multi-station and multi-decadal trend data on precipitable water. Recipe to match FTIR retrievals from NDACC long-time records to radio sondes within 1 mm accuracy/precision, *Geophys. Res. Abstracts*, 11, EGU2009-10617-2. <http://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2009/EGU2009-10617-2.pdf>
- [20] Duchatelet, P., E. Mahieu, R. Sussmann, F. Forster, T. Borsdorff, et al. (2009), Determination of isotopic fraction $\delta^{13}\text{C}$ of methane from ground-based FTIR observations performed at the Jungfraujoch, *Geophys. Res. Abstracts*, 11, EGU2009-9914-1. <http://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2009/EGU2009-9914-1.pdf>
- [21] Borsdorff, T., M. Rettinger, und R. Sussmann (2009), First measurements of stratospheric CO at mid-latitudes derived from ground-based FTIR measurements at Zugspitze and Garmisch, *DPG-Tagung*, Hamburg, Deutschland, 2 - 6 März. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 1/2009, Beitrag UP 2.4 ,S. 187. <http://www.dpg-verhandlungen.de/2009/hamburg/up.pdf>
- [22] Sussmann, R., F. Forster, T. Borsdorff, et al. (2009), Satellite validation of column-averaged methane on global scale: Harmonized data from 13 FTIR, ground stations versus last generation of ENVISAT/SCIAMACHY retrievals, *DPG-Tagung*, Hamburg, Deutschland, 2 - 6 März. Verhandlungen der

- Deutschen Physikalischen Gesellschaft 1/2009, Beitrag UP 10.5 ,S. 194. <http://www.dpg-verhandlungen.de/2009/hamburg/up.pdf>
- [23] Sussmann, R., M. Rettinger, und T. Borsdorff (2009), High-precision measurements of column-averaged CO₂ and CH₄ derived from near-infrared FTS at the TCCON site Garmisch (47 °N, 11 °E, 744 m a. s. l.): First year of operation and contribution to OCO validation, *DPG-Tagung*, Hamburg, Deutschland, 2 - 6 März. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 1/2009, Beitrag UP 10.6 ,S. 194. <http://www.dpg-verhandlungen.de/2009/hamburg/up.pdf>
- [24] Sussmann, R., F. Forster, T. Borsdorff, et al. (2008), Satellite validation of column-averaged methane on global scale: ground-based data from 15 FTIR stations versus last generation ENVISAT/SCIAMACHY retrievals, *IGAC 10th Int. Conf.*, Annecy, Frankreich, 7 - 12 September.
- [25] Borsdorff, T., und R. Sussmann (2008), Annual cycles and inter-annual anomalies of CO retrieved from solar FTIR spectrometry at Zugspitze and Garmisch: the altitude resolved picture, *IGAC 10th Int. Conf.*, Annecy, Frankreich, 7 - 12 September.
- [26] Sussmann, R., T. Borsdorff, und M. Rettinger (2008), One year of high-precision column measurements of CO₂ and CH₄ derived from near-infrared FTS at the TCCON site Garmisch (47 °N, 11 °E, 744 m a. s. l.), *IGAC 10th Int. Conf.*, Annecy, Frankreich, 7 - 12 September.
- [27] Dils, B., M. De Mazière, C. Vigouroux, T. Borsdorff, et al. (2008), Validation of SCIAMACHY CH₄ scientific products using ground-based FTIR measurements, *IGAC 10th Int. Conf.*, Annecy, Frankreich, 7 - 12 September.
- [28] Ruhnke, R., T. Blumenstock, T. Borsdorff, et al. (2008), Measured and modelled trends of stratospheric Cl_y and F_y column amounts in the northern hemisphere, *Quad. Ozon Symp. (QOS 2008)*, Tromsø, Norwegen, 29 Juni - 4 Juli.
- [29] Sussmann, R., T. Borsdorff, M. Rettinger, R. Ruhnke, et al. (2008), Variability and trends of total O₃, Cl_y and F_y in relation to the Montreal Protocol from long-term FTIR observations at the NDACC Primary Station Zugspitze, *Quad. Ozon Symp. (QOS 2008)*, Tromsø, Norwegen, 29 Juni - 4 Juli.
- [30] Sussmann, R., und T. Borsdorff (2008), Interference errors in infrared remote sounding I: General formulation, II: Examples and error minimization, *NDACC-IRWG Meeting*, Pasadena, Kalifornien, USA, 12 - 14 Mai.

-
- [31] Sussmann, R., T. Borsdorff und M. Rettinger (2008), TCCON site Garmisch (47 °N, 11 °E, 744 m a. s. l.) Activities Jul 2007 - May 2008, *TCCON Meeting*, Pasadena, Kalifornien, USA, 12 - 14 Mai.
- [32] Sussmann, R., F. Forster, T. Borsdorff, und M. Rettinger (2008), Optimized precision of columnar methane retrievals, *NDACC-IRWG Meeting*, Pasadena, Kalifornien, USA, 12 - 14 Mai.
- [33] Borsdorff, T., und R. Sussmann (2008), Optimized regularization for retrieval of partial column profiles from ground-based solar FTIR spectrometry, *DPG-Tagung*, Darmstadt, Deutschland, 10 - 14 März. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 3/2008, Beitrag UP 1.11 ,S. 303-304. <http://www.dpg-verhandlungen.de/2008/darmstadt/up.pdf>
- [34] Sussmann, R., F. Forster, und T. Borsdorff (2008), High precision column measurements of CO₂ and CH₄ derived from mid IR and near IR FTS at Permanent Ground-Truthing Facility Zugspitze/Garmisch, *DPG-Tagung*, Darmstadt, Deutschland, 10 - 14 März. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 3/2008, Beitrag UP 4.6 ,S. 306. <http://www.dpg-verhandlungen.de/2008/darmstadt/up.pdf>
- [35] Sussmann, R., M. Rettinger, A. Rockmann, W. Stremme und T. Borsdorff (2007), Zugspitze FTIR Primary Site Report *NDACC-IRWG Meeting*, Tenerife, Spanien, 30 April - 4 Mai.
- [36] Borsdorff, T., und R. Sussmann (2007), Solare Infrarotspektroskopie zur Untersuchung der CO-Höhenverteilung am Standort Zugspitze und deren Beeinflussung durch Brände in der nördlichen und südlichen Hemisphäre, *DPG-Tagung*, Regensburg, Deutschland, 26 - 30 März. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft x/2007, Beitrag UP 5.2 ,S. xx. <http://www.dpg-verhandlungen.de/2007/regensburg/up.pdf>
- [37] Sussmann, R., und T. Borsdorff (2007), General approach to the quantification of interference errors in infrared remote sounding of the atmosphere, *DPG-Tagung*, Regensburg, Deutschland, 26 - 30 März. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft x/2007, Beitrag UP 8.4 ,S. xx. <http://www.dpg-verhandlungen.de/2007/regensburg/up.pdf>
- [38] Borsdorff, T., und R. Sussmann (2006), Analyse der jahreszeitlichen Variation in der Höhenverteilung von Kohlenmonoxid mit Hilfe der solaren Infrarotspektroskopie am Standort Zugspitze, *DPG-Tagung*, Heidelberg, Deutschland, 13 - 16 März. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 2/2006, Beitrag UP 21.5 ,S. 66. <http://www.dpg-verhandlungen.de/2006/heidelberg/up.pdf>

DANKSAGUNG

An erster Stelle gilt mein Dank ganz besonders Dr. Ralf Sussmann, der mir Gelegenheit zur Bearbeitung der vorliegenden Thematik in seiner Abteilung am IMK-IFU gab und durch seine Förderung, Motivation und hervorragende Betreuung diese Arbeit erst möglich machte. Der Gedankenaustausch und die Zusammenarbeit mit einem so kompetenten Wissenschaftler hat mich nicht nur im Fortgang meiner Dissertation, sondern auch in meiner wissenschaftlichen Entwicklung sehr vorangebracht und überdies viel Spaß gemacht.

Prof. Dr. Wolfgang Seiler danke ich sehr herzlich für die Aufnahme am IMK-IFU, dem stetigen Interesse und der Anteilnahme an meiner Arbeit sowie für die Erstellung des Erstgutachtens.

Für die freundliche Aufnahme an der Universität Augsburg danke ich Prof. Dr. Ronald W. Hoppe sehr, ebenso für die Erstellung des Zweitgutachtens und seinem Interesse an meiner Arbeit.

Prof. Dr. David Griffith danke ich für seine Hilfsbereitschaft und für die Erstellung des Drittgutachtens meiner Arbeit.

Dem jetzigen Leiter des IMK-IFU Prof. Dr. Hans-Peter Schmid danke ich für seine unterstützende Förderung.

Für seine Raffinesse immer mehr Spektren in den zur Verfügung stehenden Sonnenstunden zu messen sowie zahlreiche unterstützende Arbeiten, danke ich meinem Kollegen Dipl.-Ing. Markus Rettinger. Meinem Kollegen Dipl.-Phys. Frank Forster gilt mein besonderer Dank für seine Unterstützung, zahlreiche fachliche Diskussionen und natürlich für das gute Miteinander in unserem gemeinsamen Büro. Dr. Wolfgang Stremme danke ich für die vielen fachlichen Diskussionen und natürlich für seine Freundschaft.

Mein Dank gilt auch der Förderung dieser Arbeit durch die EU im Rahmen der Projekte UFTIR und HYMN.

Ich bedanke mich bei meinen Großeltern Herta und Otto Borsdorff für ihre ständige Gesprächsbereitschaft und ihre unermüdliche vielfältige Unterstützung und Herzlichkeit. Meiner Mutter Prof. Dr. Anke Borsdorff danke ich für ihre liebe, bedingungslose Unterstützung. Meiner Freundin gebührt schließlich ein ganz besonders großer Dank dafür, dass sie mir den Rücken freigehalten hat sowie für ihre Unterstützung und unermüdlichen Aufmunterungen.

LEBENS LAUF

Persönliche Daten:

Name:	Tobias Borsdorff
Geburtsdatum, Geburtsort:	30.09.1978, Lehrte
Staatsangehörigkeit:	Deutsch

Bildungsweg:

1995 - 1998	Wirtschaftsgymnasium Lehrte Abschluss: Abitur
10/1998 - 09/2004	Studium der Informatik an der Universität Lübeck mit dem Nebenfach Bioinformatik Diplomarbeit: "Laufzeitanalyse von Shared-Memory- Multi-Prozessoren mit Speicherhierarchien am Beispiel der Matrixmultiplikation"

Beruflicher Werdegang:

11/2004 - 12/2004	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Theoretische Informatik
seit 05/2005	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für atmosphärische Umweltforschung IMK-IFU in Garmisch-Partenkirchen. Bearbeitung des vorliegenden Themas als externe Promotionsarbeit an der Universität Augsburg (Prof. Dr. Wolfgang Seiler)